

Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева

На правах рукописи

Лыу Шон Тунг

**Сорбция и электросорбция редкоземельных
элементов углеродными наноматериалами**

05.17.02 – Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

Доктор химических наук, профессор

Раков Эдуард Григорьевич

Москва – 2019

VISIT...

LANZAROTE
Caliente.COM

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
ОГЛАВЛЕНИЕ.....	2
Некоторые термины, принятые в научной литературе и использованные в тексте диссертации.....	5
Список специальных сокращений, принятых в тексте диссертации и в автореферате.....	6
ВВЕДЕНИЕ.....	7
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1. Применение углеродных наноматериалов в качестве сорбентов РЗЭ и других редких металлов.....	13
1.1.1. Сорбция РЗЭ углеродными нанотрубками и оксидами графена....	13
1.1.2. Сорбция РЗЭ магнитными сорбентами с углеродными наноматериалами.....	16
1.2. Электросорбция с использованием углеродных наноматериалов.....	18
1.2.1. Применение углеродных наноматериалов для электросорбции.....	21
1.2.2. Области применения электросорбции.....	24
1.2.3. Выводы из литературного обзора.....	26
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	28
2.1. Характеристика исходных веществ.....	28
2.2. Методики количественного анализа, используемые в работе.....	30
2.2.1. Методика определения концентрации РЗЭ в водных растворах комплексонометрическим титрованием.....	30
2.2.2. Методика гравиметрического анализа РЗЭ.....	31
2.2.3. Методика анализа элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.....	32
2.2.4. Методика определения концентрации РЗЭ по зависимости электропроводности раствора от концентрации солей РЗЭ в растворе.....	32

2.2.5. Методика микроволнового активирования углеродных материалов.....	35
2.3. Определение диспергируемости углеродных наноматериалов.....	35
2.4. Расчет характеристик электросорбции.....	36
2.5. Физические методы исследования углеродных наноматериалов.....	37
2.5.1. Определение удельной поверхности.....	37
2.5.2. Электронная микроскопия.....	37
2.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	38
2.6. Приборы и установки.....	38
3. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ La(III) И Ce(III) ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ.....	40
3.1. Влияние соотношения фаз УНТ к раствору на сорбцию РЗЭ окисленными углеродными нанотрубками.....	41
3.2. Влияние величины pH на сорбцию РЗЭ ф-УНТ.....	42
3.3. Изучение равновесных характеристик сорбции РЗЭ на ф-УНТ.....	43
3.4. Изучение кинетики ионообменной сорбции РЗЭ на ф-УНТ.....	45
3.5. Механизм сорбции	48
4. СОРБЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ И МАГНЕТИТЕ.....	50
4.1. Получение и характеристика магнитных образцов ОГ и ф-УНТ.....	52
4.2. Методика концентрирования солей.....	53
4.3. Влияние отношения $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ на «растворимость» Fe_3O_4 -УНМ.....	54
4.4. Влияние «растворимости» исходных УНМ на «растворимость» Fe_3O_4 -УНМ.....	55
4.5. Влияние значения pH на «растворимость» композитов Fe_3O_4 -УНМ	55
4.6. Влияние концентрации церия на ёмкость композитов.....	56
4.7. Влияние величины pH на емкость композитов Fe_3O_4 -УНМ	57
4.8. Десорбция РЗЭ из магнитного сорбента Fe_3O_4 -УНМ.....	59
5. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛОНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ Na^+ И Ce^{3+} НА УГЛЕРОДНЫХ РУЛОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ.....	60

5.1. Исследование колоночной электросорбции иона Na^+ из раствора NaCl	64
5.2. Исследование колоночной электросорбции иона Ce^{3+} из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	71
5.3. Исследование электросорбции технологического раствора на модуле–1 (с сепаратором).....	76
6. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛОНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ РАЗНЫХ ИОНОВ НА РУЛОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЁМ УЕС-8В.....	84
6.1. Влияние напряжения на электросорбцию и десорбцию.....	84
6.2. Изучение процесса десорбции ионов Ce^{3+}	87
6.3. Изучение циклов электросорбции и десорбции.....	90
6.4. Сравнение ёмкости при электросорбции ионов из растворов хлоридов.....	91
6.5. Сравнение ёмкости электросорбции катионов из растворов нитратов.....	95
6.6. Сравнение ёмкости электросорбции катионов из растворов сульфатов.....	99
6.7. Сравнение ёмкости при электросорбции катионов из растворов нитрата и сульфата церия.....	102
6.8. Сравнение ёмкости по катиону Na^+ при электросорбции из растворов солей.....	104
6.9. Сравнение ёмкости по катиону K^+ при электросорбции из растворов солей.....	105
6.10. Влияние начальной концентрации катиона на электросорбцию....	106
6.11. Изучение процесса концентрирования соли после электросорбции.....	110
ВЫВОДЫ.....	112
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	113

Некоторые термины, принятые в научной литературе и использованные в тексте диссертации.

Графен – одиночный углеродный слой графитовой структуры, являющийся аналогом полициклических ароматических углеводородов квазибесконечного размера (по определению ИЮПАК).

Графеновые оболочки – продукты пиролиза углеводородов на частицах катализаторов, в частном случае – метана на оксиде магния.

Окисление графена, углеродных нанотрубок – взаимодействие с сильными окислителями в среде концентрированных кислот, а также под действием разницы потенциалов с образованием оксида графена.

Оксид графена – частица графена, содержащая гидроксильные, фенольные, карбонильные, карбоксильные и другие функциональные группы, молекулы воды, свободные от функциональных групп участки и состоящая из одного или двух-девяти параллельных слоев.

«Растворимость» – способность графена, оксида графена и оксида графита образовывать устойчивые коллоидные дисперсии в воде и органических растворителях; численное значение концентрации в дисперсии.

Функциализация графена и углеродных нанотрубок – присоединение или образование функциональных групп, в частном случае – окисление графена и нанотрубок смесью кислот.

Список специальных сокращений, принятых в тексте диссертации и в автореферате.

ДЭС – двойной электрический слой;

АУ – активированный уголь;

УНМ – углеродные наноматериалы;

УНВ – углеродные нановолокна;

ф-УНВ – функционализированные (окисленные) углеродные нановолокна;

УНТ – углеродные нанотрубки;

ф-УНТ – функционализированные (окисленные) углеродные нанотрубки.

ОГ – оксид графена;

Г – графен;

УНЧ – углеродные наночешуйки;

чвОГ – частично восстановленный оксид графена;

MNP – магнитные наночастицы.

ВВЕДЕНИЕ

Широкое использование РЗЭ Редкоземельные элементы (РЗЭ) используются во многих отраслях современной промышленности, и наличие РЗЭ часто определяет характеристики функциональных материалов и потребительские свойства изделий на их основе.

Редкоземельные элементы востребованы производителями строительных материалов, специальных сплавов, магнитов, катализаторов, высококачественных оптических стекол, керамики, люминофоров, батарей, телекоммуникационных средств, датчиков, энергоэффективных ламп освещения, электромобилей, средств систем безопасности и активных компонентов некоторых удобрений. В настоящее время общее мировое потребление РЗЭ увеличилось более чем на 15% с 126 500 тонн в 2010 году до 146 000 тонн в 2015 году [1] и имеет тенденцию к ежегодному росту (~ 5%) до 2020 года [2].

приводит к увеличению загрязнения окружающей среды. В последние десятилетия разработан ряд методов удаления РЗЭ из сточных вод, включающих химическое осаждение, коагуляцию, флокуляцию, жидкостную и твердофазную экстракцию, биосорбцию, классическую адсорбцию. Традиционные процедуры основного промышленного метода извлечения и разделения РЗЭ из концентрированных растворов – экстракции включают потерю около 10 % извлекаемых элементов [1] и генерируют более 20 миллионов тонн сточных вод в год [3] с уровнями РЗЭ от 1 до 100 мг/л [4].

Для концентрирования и разделения РЗЭ из разбавленных растворов используются различные виды материалов: ионообменные смолы, неорганические сорбенты (оксид алюминия, диоксид кремния), гибридные органоминеральные сорбенты, биосорбенты, молекулярно импринтированные сорбенты (*molecularly imprinted sorbents*), наносорбенты [5], смолы, пропитанные экстрагентом или ионной жидкостью, хитозан, активированные угли (АУ), а также углеродные наноматериалы – оксид графена и углеродные нанотрубки.

Интерес к использованию УНМ, обладающих исключительными электрическими, механическими, оптическими, термическими и химическими свойствами, в процессах ионообменной сорбции связан с неограниченной доступностью природных источников углерода, их экологичностью, низкой стоимостью и возможностью использования в широком диапазоне температур и давлений.

Актуальность темы. В последние годы для развития наукоемких инновационных технологий особое внимание уделяется редкоземельным элементам, востребованным в машиностроении, радиоэлектронике, атомной и стекольной промышленности, металлургии.

При переработке сырьевых источников и отходов редкоземельных элементов с получением их высокочистых соединений часто образуются разбавленные растворы, извлечение РЗЭ из которых может осуществляться сорбционным методом. Традиционные сорбенты, хотя и отличаются селективностью, как правило, обладают невысокими емкостными и кинетическими характеристиками.

С расширением производства углеродных наноматериалов (углеродных нанотрубок, графенов), а также снижением их себестоимости появилась возможность использования их для получения сорбентов, предназначенных для очистки жидких отходов, образующихся на предприятиях, и природных вод. Наличие большого количества поверхностных функциональных групп углеродной матрицы приводит к значительному увеличению сорбционной емкости углеродных сорбентов по сравнению с традиционными сорбентами на полимерной основе. Кроме этого, углеродные наноматериалы могут быть введены в состав материалов электродов для проведения электросорбции. При этом если для ионообменной сорбции используют функционализированные УНТ (ф-УНТ) или функционализированные графены, которые содержат карбоксильные, гидроксильные, эпоксидные и другие функциональные группы, то для электросорбции применяют нефункциализированные (неокисленные) УНТ и графены.

Получение новых наноматериалов на основе углерода, изучение их свойств, направленных на улучшение сорбционных и электросорбционных показателей, наряду с совершенствованием аппаратного оформления процессов применительно к извлечению и концентрированию редкоземельных элементов, представляется актуальным.

В связи с вышесказанным **цель** настоящей работы – изучение возможности применения функционализированных углеродных нанотрубок и композитных магнитных сорбентов на основе углеродных наноматериалов в качестве материалов для сорбционного и электросорбционного извлечения редкоземельных элементов из разбавленных растворов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

- изучить сорбцию РЗЭ функционализированными углеродными нанотрубками с получением равновесных и кинетических характеристик;
- синтезировать композитный материал на основе углеродных наноматериалов и магнетита и исследовать сорбцию на нем ионов РЗЭ;
- изучить электросорбцию редкоземельных элементов с использованием плоских электродов на основе углеродных наноматериалов;
- изучить электросорбцию редкоземельных элементов в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и установить физико-химические закономерности и режимы процесса.

Научная новизна диссертационной работы. Определены условия сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ, при которых ёмкость по La достигает ~840 мг/г (~18 мг-экв./г) и по Ce ~950 мг/г (~24 мг-экв./г): соотношение фаз ф-УНТ: раствор – 0,006; pH – 4,0–4,5.

Показано, что кинетические данные по сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ описываются моделью псевдо-второго порядка с константами скорости 0,0020 и 0,0016 (R^2 – 0,999 и 0,999), соответственно.

Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость композитного материала на основе оксида графена и магнетита по Ce(III) и La(III) составила соответственно 1040 мг/г (при pH 7,5) и 920 мг/г (при pH 8,5).

Впервые изучена электросорбция Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов. При оптимальном напряжении между электродами 1,0 В максимальная ёмкость по Ce(III) составила 7,3 мг/г.

Практическая значимость работы. Показана возможность достижения высоких значений ёмкости при ионообменной сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ и композитных углеродных наноматериалах, содержащих магнетит, что позволяет снизить расход сорбента и увеличить концентрацию РЗЭ в элюате. Использование магнитного сорбента увеличивает скорость разделения фаз.

Найдены режимы проведения непрерывного процесса электросорбции Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и электросорбции с применением плоских электродов.

Определены условия электросорбционной очистки растворов редкоземельных элементов от макрокомпонентов.

Выданы рекомендации по электросорбции РЗЭ в колоночном варианте с использованием рулонных углеродных электродов из сбросных маточных растворов, образующихся при получении высокочистых соединений РЗЭ.

Личный вклад автора в диссертационную работу заключается в участии и постановке задач работы, проведении экспериментов и анализов, в обсуждении, обработке результатов, формулировании основных выводов.

Основные положения, выносимые на защиту. Сорбционные характеристики ф-УНТ и магнитного сорбента, содержащего углеродный наноматериал (ф-УНТ или ОГ с кислородсодержащими функциональными группами) и наночастицы Fe_3O_4 .

Закономерности сорбции РЗЭ на ф-УНТ, а также магнитном композитном сорбенте на основе углеродных наноматериалов при варьировании кислотности раствора, соотношения фаз, содержания солей, температуры.

Условия и конструкция модуля для проведения непрерывного процесса электросорбции и десорбции РЗЭ и ионов других металлов.

Режимы проведения непрерывного процесса электросорбции Ce(III) в колоночном варианте с использованием рулонных электродов и электросорбции с применением плоских электродов для извлечения РЗЭ из сбросных растворов.

Апробация работы. Результаты работы представлены в виде устных и стендовых докладов на Международных конференциях “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, 2010 (Владимир) и 2012 (Троицк), XII Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016-UCCh», International conference on advanced carbon nanostructures, 2011 (St. Petersburg), Научной сессии МИФИ-2012 и МИФИ-2015 (Москва), а также Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы получения и применения РЗМ – 2015» (Москва).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе, 4 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

Достоверность и обоснованность выводов и рекомендаций базируется на применении современных методов химического и структурного анализа (электронная микроскопия, спектроскопические методы, порометрия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия), взаимно подтверждающих полученные данные, и использовании приборов, прошедших государственную поверку.

Автор выражает **благодарность** А.Н. Морозову за измерения электропроводности, Н.М. Туну за синтез отдельных образцов УНВ, профессору В.Л. Збарскому (кафедра химии и технологии органических соединений азота), к.х.н. С.В. Савилову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за проведение ряда физико-химических измерений образцов, сотрудникам ООО Глобал СО за

предоставление углеродных материалов и измерения удельной поверхности, а также сотрудникам ЦКП РХТУ им. Д.И. Менделеева за микроснимки и измерение свойств.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Применение углеродных наноматериалов в качестве сорбентов РЗЭ и других редких металлов

1.1.1. Сорбция РЗЭ углеродными нанотрубками и оксидами графена

С расширением производства углеродных нанотрубок (УНТ), нановолокон и графенов, а также снижением их себестоимости появились и постоянно расширяются области их практического применения. Созданы новые композиты с углеродными наноматериалами на основе полимеров, керамики, бетона и металлов (например, Al-УНТ или Ti-графен), в том числе полимерных и керамических защитных покрытий, твёрдых смазок, а также упрочнённых волокон, антибактериальной нанобумаги и катализаторов. Ведутся исследования и разработки наноуглеродных средств доставки лекарств и биомиметических материалов. Из УНТ и графенов изготавливают мембранные фильтры, электропроводные краски и электротермические материалы. Разработки имеются в области создания электроприборов и их компонентов – сенсоров различного назначения и биосенсоров, прозрачных и гибких сенсорных экранов, суперконденсаторов, литий-ионных, топливных и солнечных батарей, интегральных схем, эмиттеров электронов, полевых транзисторов и др. С использованием графенов создаются волокна, слоистые и пористые композиты, люминесцентные материалы.

Расширяются исследования, в которых одновременно используются УНТ и графены.

Окисленные углеродные материалы отличаются от обычных сорбентов высокой ёмкостью, но их производство, как и получение полимерных сорбентов, связано с образованием значительного объема сточных растворов. Это приводит к увеличению общего объёма вод, требующих очистки, по сравнению с исходным объёмом очищаемых. Электросорбция, напротив, позволяет разделять исходные загрязнённые растворы на два потока: очищенный раствор и концентрат без

какого-либо увеличения исходного объёма очищаемых растворов. В ряде случаев полученный концентрат может возвращаться в производство.

Сорбционные свойства окисленных УНТ и графенов обсуждаются в материалах большого числа монографий, обзоров, статей, диссертаций, например, в [6-20].

Ионообменная сорбция однозарядных катионов (Na^+ , K^+ , Cs^+) и анионов (F^- , Cl^- , NO_3^- , CH_3COO^- , SbO_3^- , TcO_4^-), двухзарядных катионов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Pd^{2+} , UO_2^{2+} , NpO^{2+}) и анионов (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, AsO_3^{2-} , CrO_4^{2-}), трехзарядных катионов (Au^{3+} , Cr^{3+}), четырехзарядных катионов (Pt^{4+} , Th^{4+} , Pu^{4+}) и анионов ($\text{Pu}(\text{CO}_3)_4^{4-}$) на ф-УНТ и окисленных графенах обсуждается в целом ряде работ, например, в [21-25].

На ф-УНТ и окисленных графенах исследована ионообменная сорбция таких РЗЭ в степени окисления +3, как La [26-29], Ce [30], Nd [31], Sm [32], Eu [33-36], Gd [29, 37], Er [26], Dy [28, 38], Yb [26, 39], Sc [40], Y [26, 29].

Сорбционная ёмкость УНТ зависит от вида и размера последних (диаметр, длина, число слоев), величины pH раствора и других факторов. В работе [41], адсорбционная ёмкость ионов РЗЭ на УНТ составила 8,30 (La); 9,43 (Eu); 9,93 (Gd); 7,23 (Ho); 9,70 (Sm); 8,0 (Tb) и 8,57 (Yb) мг/г при pH 3,0 и исходной концентрации ионов в растворе 10 мг/л.

На ёмкость окисленных графенов по некоторым ионам влияет величина pH. Так, максимальная ёмкость по La(III) при pH 4,0-7,0 (303K) составила 244 мг/г, тогда как по Ce^{3+} – 333 мг/г [42].

Ёмкость коллоидного ОГ по Gd^{3+} при отношении массы сорбента к объёму раствора Т:Ж $\approx 0,03$ г/л, pH 5,9 и температуре 303K составила 286,86 мг/г [37]. В то же время ёмкость ОГ по Eu^{3+} при Т:Ж = 0,38 и pH 5,0 оказалась всего 115,9 мг/г [34].

В работе [33] сообщается о высокой адсорбционной способности ОГ при извлечении Eu^{3+} из водного раствора (175,44 мг/г) при отношении Т:Ж = 0,0002 и pH 6,0.

В работе [43] сообщается о разделении/концентрировании РЗЭ и тяжелых металлов из водных растворов с использованием ОГ или модифицированного ОГ в качестве композита ОГ-TiO₂ (1:1). Композит ОГ-TiO₂ (1:1) обладает высокой химической и термической стабильностью и имеет высокую адсорбционную способность, поэтому ожидается, что он станет идеальным материалом для оценки степени загрязнения окружающей среды. Сорбция ряда актинидов (Am(III), Th(IV), Pu(IV), Np(V) и U(VI)) с использованием ОГ показала, что катионы этих элементов вызывали агрегацию (осаждение) положительно заряженного ОГ в кислой среде [34].

Авторы [29] исследовали адсорбцию ряда РЗЭ на ОГ, обусловленную электростатическим взаимодействием ионов РЗЭ с функциональными группами на поверхности ОГ. Максимальная адсорбционная ёмкость при идентичных условиях уменьшается в ряду: Gd(III) > Nd(III) > Y(III) > La(III); полученные с использованием нелинейной модели Ленгмюра ее значения достигают 225,5; 188,6; 135,7 и 85,7 мг/г соответственно. Адсорбционная ёмкость зависела от pH водного раствора. Кинетические исследования показывают, что экспериментальные данные хорошо согласуются с моделью псевдвторого порядка с вкладом химической адсорбции. Десорбция La(III), Nd(III), Gd(III) и Y(III) с поверхности ОГ происходит с использованием раствора HNO₃ (0,1 М) со степенью элюирования ≈ 99%.

Все приведенные выше результаты показывают, что ОГ может быть использован для адсорбции трехвалентных ионов РЗЭ.

В работе [44] синтезирован гибридный композит – ОГ/La(III), состав которого определяется соотношением ОГ и La(III) в растворе хлорида. Образованию композита ОГ/La(III) способствовали взаимодействие La³⁺ с карбоксилатными группами по краям ОГ, координация между эпоксидными группами с La³⁺ в базисных плоскостях, а также адсорбция La³⁺. Полученный раствор ОГ имел очень высокую адсорбционную ёмкость – около 0,096 моль/г ОГ.

Изменение ионного состава РЗЭ с ростом величины рН ($\text{Ln}^{3+} - \text{LnOH}^{2+} - \text{Ln}(\text{OH})_2^+ - \text{Ln}(\text{OH})_3$) [45, 46] приводит к сорбции разных ионов. При высоких значениях рН происходит осаждение $\text{Ln}(\text{OH})_3$, величина рН начала осаждения убывает в ряду La–Lu.

1.1.2 Сорбция РЗЭ магнитными сорбентами с углеродными наноматериалами

Магнитные сорбенты для концентрирования аналитов впервые описаны в 1999 г [47]. В последнее время они приобретают все большее значение. Краткий обзор магнитных углеродных наноматериалов для сорбции с небольшим числом ссылок (12) опубликован на русском языке в 2015 г. [48].

Ферромагнитные материалы отличаются наличием доменов с параллельной ориентацией векторов намагниченности. При хаотичном распределении векторов материал имеет нулевую намагниченность. Уменьшение размеров частиц ферромагнитного материала может привести к снижению числа доменов в каждой частице вплоть до единицы. Монодоменные частицы с размером порядка единиц или десятков нанометров отличаются отсутствием петли гистерезиса, свойственной магнитным материалам. Эти частицы являются суперпарамагнитными и ведут себя как парамагнетики. Внешнее магнитное поле позволяет упростить разделение твердой и жидкой фаз при сорбции такими частицами, а при использовании этих частиц в медицинских целях – обеспечить адресную доставку сорбентов в нужный орган тела человека. Магнитные сорбенты позволяют избежать длительного процесса фильтрования и добиваться сравнительно быстрого концентрирования целевого вещества.

В качестве магнитных добавок к УНТ, ф-УНТ, графенам, оксидам графенов могут служить монодоменные наночастицы металлов (Fe, Co, Ni), сплавов (FeNi, FeCo, FePt и др.), композитов (Fe– Fe_2O_3), оксидов ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и др.), ферритов (ZnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 , CuFe_2O_4 , MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и др.), карбида

железа (Fe_3C), берлинской лазури (смесь гексацианоферратов(II) калия) и некоторых других веществ.

Наибольшее применение находят суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 . Они отличаются хорошо выраженными магнитными свойствами, малотоксичны и получают довольно легко. Размер частиц Fe_3O_4 меняется в пределах 1,2-8,5 нм, их содержание в магнитном композите может составлять от 5 до 58%, а намагниченность насыщения иметь величину от 0,5 до 44 эме/г (эме – электромагнитная единица). Текстура композита зависит от концентрации ОГ в исходной дисперсии и влияет на его электрохимические и магнитные свойства. Частицы Fe_3O_4 предотвращают агрегирование пластинок ОГ.

Магнитные наночастицы Fe_3O_4 получают из смесей различных солей Fe(II) и Fe(III), например, FeCl_2 и FeCl_3 , FeSO_4 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ и др., варьируя отношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, температуру процесса, величину кислотности и ионной силы среды, скорость и очередность добавления реагентов, интенсивность перемешивания исходных растворов.

В работе [49] успешно синтезированы магнитные наночастицы $\text{CA@Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{Cys@Fe}_3\text{O}_4$. Исследована роль функциональных групп в адсорбции ионов РЗЭ и селективном выделении Gd^{3+} из водных растворов. Обнаружено, что адсорбционное поведение сильно зависит от функциональности поверхности наночастиц Fe_3O_4 . Время, необходимое для достижения максимальной адсорбции, не превышает 30 мин, полученная ёмкость с использованием наночастиц $\text{Cys@Fe}_3\text{O}_4$ и $\text{CA@Fe}_3\text{O}_4$ составила 98 и 52 мг/г соответственно. Максимальная адсорбционная ёмкость определена при обработке изотермы по уравнению Ленгмюра, и относительный порядок значений максимальной емкости в ряду: $\text{Gd} > \text{Nd} > \text{Y} > \text{La}$ соответствовал последовательности электроотрицательности и размеров ионных радиусов РЗЭ. Процесс адсорбции носит эндотермический характер, в обеих системах он протекает эффективнее при более высоких температурах. Кинетические данные по адсорбции отвечают модели псевдовторого порядка, с учетом того, что ограничивающей скоростью стадий

является хемосорбция. На адсорбцию La, Nd, Gd и Y не влияли такие сопутствующие ионы, как Ca^{2+} , Mg^{2+} и Ni^{2+} , что иллюстрирует селективную адсорбцию La^{3+} , Nd^{3+} , Gd^{3+} и Y^{3+} из разбавленных водных растворов. Высокая эффективность десорбции (более 90%) в обеих системах достигнута при использовании кислых растворов. Фактор разделения для пар ионов Gd/La, Gd/Nd, Gd/Y в случае наночастиц $\text{Cys}@Fe_3O_4$ больше, чем для $\text{CA}@Fe_3O_4$. Таким образом, наночастицы $\text{Cys}@Fe_3O_4$ обладают высокой специфичностью для извлечения ионов РЗЭ из водного раствора.

В работе [50] исследовано использование технического углерода в качестве адсорбента для адсорбции РЗЭ из воды. Установлено, что изотермы адсорбции следуют модели Фрейндлиха, а кинетика адсорбции описывается моделью псевдвторого порядка. Поверхность адсорбента по БЭТ составляет $57,10 \text{ м}^2/\text{г}$, степень адсорбции – 30% и 70% для La^{3+} и Ce^{3+} , соответственно.

В работе [51] успешно синтезирован композит $\text{ОГ-Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{полианилин}$. Показано что, максимальная адсорбционная ёмкость по иону РЗЭ (мг/г) составила: 8,1 (Y), 15,5 (La), 8,6 (Ce), 11,1 (Pr), 8,5 (Nd), 7,7 (Sm), 11,0 (Eu), 16,3 (Gd), 11,6 (Tb), 16,0 (Dy), 8,1 (Ho), 15,2 (Er), 10,4 (Tm), 10,3 (Yb) и 14,9 (Lu) при Т:Ж = 0,5 и pH 4,0.

1.2. Электросорбция с использованием углеродных наноматериалов

Углеродные наноматериалы и, прежде всего, графены и углеродные нанотрубки обладают набором уникальных свойств: электропроводностью, высокой удельной поверхностью, устойчивостью ко многим химическим реагентам, благодаря чему постоянно расширяются сферы практического их применения. Одной из областей, в последние годы привлекающих внимание исследователей, является электросорбция – безреагентный процесс извлечения ионов из водных растворов с целью очистки от вредных примесей, концентрирования этих примесей, а в ряде случаев (например, в гальванических производствах) и возврата целевых компонентов в производственный цикл.

Электросорбция, иначе ёмкостная деионизация, электрохимическая деминерализация (эти термины употребляются как равнозначные) – развивающаяся технология безреагентного концентрирования солевых растворов на поляризованных пористых электродах из наноструктурированных материалов [52]. Электросорбция, как и обычная ионообменная сорбция, основана на извлечении ионов из водных растворов, в то время как другие – на извлечении воды. Главными достоинствами этого процесса является отсутствие отходов, низкая энергоёмкость и устойчивость электродов к обрастанию в естественных условиях.

Настоящий обзор посвящен применению различных углеродных наноматериалов, особенно новых – графенов, УНТ и углеродных нановолокон (УНВ) в процессах ёмкостной деионизации. В нем рассмотрены основы процесса, история его развития, разновидности организации, применения углеродных наноматериалов.

В классических работах Гельмгольца (1879) [53], Гюи (1910) [54], Чепмена (1913) [55] и Штерна (1924) [56] было показано, что заряды распределяются между электродом и жидким электролитом, образуя двойной электрический слой (ДЭС). Позже было обнаружено, что при подводе к электродам постоянного тока энергию можно хранить в ДЭС, причем электрическая ёмкость пропорциональна поверхности электродов и обратно пропорциональна толщине слоя.

Основы теории полунепрерывных пористых электродов при гальваностатическом режиме заряда (величина тока постоянна) опубликованы в [57], при потенциостатическом (величина напряжения постоянна) и гальваностатическом режиме для полунепрерывных электродов – в [58], а для электродов конечного размера – в [59].

Концепция электросорбции предложена в начале 1960-х гг. [60, 61], экспериментально проверена в работе [62], более детально изложена в 1966 г.

Первые попытки объяснить механизм электросорбции на электродах, содержащих ионообменные мембраны, предприняты в работах [63-65]. Авторы

пришли к заключению, что механизм включает фарадеевские реакции (это не отвечает современной концепции), а для эффективного концентрирования ионов необходимо производить переключение полярности электродов.

Основы обратимого процесса впервые изучены в США в начале 1970-х гг. [66]. Показано, что ёмкость электродов зависит от емкости ДЭС, величины доступной поверхности электродов и электрического напряжения.

С 1980-х гг. активные исследования по сорбции органических соединений из растворов на поляризованных углеродных материалах проводятся в Институте химии ДВО РАН.

Во второй половине 1990-х гг. большая серия исследований проведена в США с электродами из углеродного аэрогеля [67-79].

В России (СССР) первые работы по электросорбции неорганических веществ выполнены одновременно в РХТУ (МХТИ) им. Д.И. Менделеева [80-84]. Несколько позже в Санкт-Петербурге работы проводились в компании ЭнергоЭкоТехнология [85].

Первая пилотная установка по электрохимическому обессоливанию воды, по сообщению [86], создана в США в 1968 г. Активные разработки проведены в Китае, где в связи с быстрым ростом населения и природными особенностями страны остро стоит проблема питьевой воды. Компания EST Water and Technologies Co, Ltd (КНР) с использованием активированного угля в 2000 г. создала модули производительностью 50 л/ч, в 2002 г. – 250 л/ч, в 2003 г. – 1 т/ч, в 2005 г. – 10 т/ч, а затем – предприятие с производительностью 80 тыс. т воды в сутки [87].

В мире действует несколько компаний, разрабатывающих электросорбционные процессы: PROINGESA and the foundations IMDEA Energy and IMDEA Water (Испания); ENPAR, Aqua EWP, Voltea, Siemens (сочетание электродиализа и электросорбции). Деионизацию с ионообменными мембранами разрабатывает фирма Atlantis (США). Фирма EVOQUA Water Technology предлагает модули для удаления солей жесткости с производительностью до 9

м³/ч. С 1994 г. работает фирма ELGA. Фирма ENPAR разработала двухступенчатую систему для очистки воды; общая соленость снижается от 3426 до 228 мг/л [88].

1.2.1. Применение углеродных наноматериалов для электросорбции

Одним из недостатков электросорбции является ограниченная сорбционная ёмкость большинства материалов, применяемых для изготовления электродов [79, 89].

В обзорах [62] сформулированы требования к электродным материалам для емкостной деионизации:

- высокая удельная поверхность, доступная для ионов;
- высокая химическая и электрохимическая стабильность при рабочих значениях pH и потенциалов;
- большая подвижность ионов в порах;
- высокая электронная проводимость;
- низкое контактное сопротивление между пористым электродом и коллектором тока;
- хорошая смачиваемость;
- низкая стоимость и масштабируемость;
- возможность достижения высокой производительности при изготовлении;
- доступность исходных материалов;
- хорошая биоустойчивость.

Высокая удельная поверхность, микропористость, электропроводность, химическая и электрохимическая устойчивость углеродных материалов обусловили их применение в качестве электродов [90-93]. Между размером пор и величиной удельной поверхности имеется противоречие: повышение размера пор снижает удельную поверхность, поэтому для различных систем необходимы определенные соотношения этих параметров.

Чаще всего используют пленочные электроды с полимерным связующим, содержание которого составляет ~10 мас. %. Лучшим коллектором тока служит графлекс. Порошкообразные частицы вводят в пористую монокристаллическую основу [94]. Используют пористые волокна и ткани.

Для электросорбции можно использовать различные углеродные материалы, например, активированный уголь. Его получают из скорлупы кокосовых орехов, опилок, угля, рисовой шелухи, а также синтетических органических источников (например, резины) в виде гранул или пористых монокристаллических изделий. Для активирования применяют обработку газообразным CO_2 или расплавом KOH [90, 95]. Наиболее эффективна двухстадийная обработка АУ [96]. Первые работы по применению различных типов АУ для электросорбции были выполнены в США [60].

Применение АУ описано также в работах [97-107], АУ с TiO_2 – в [108], АУ с поливинилфторидом – в [109] (поливинилфторид служит связкой), биоугля – в [110]. Обработка АУ азотной кислотой повышает ёмкость и скорость электросорбции [111].

Нанотрубки и нановолокна. Большая удельная поверхность и высокая электропроводность УНТ привлекли к ним внимание исследователей [112-124]. Наиболее эффективны однослойные УНТ [125].

Углеродные нановолокна (УНВ) – родственные УНТ материалы – также испытаны в качестве материала электродов для электродеионизации [115, 119, 126-129].

Углеродные трубки могут быть частично функционализированы и играть роль электродов с ионообменными мембранами [123].

Графены. Начиная с 2010 г. для изготовления электродов стали применять графены и частично восстановленные оксиды графена (чвОГ), удельная поверхность которых может быть значительно выше, чем у нанотрубок. Для получения пористой структуры сферы из полистирола покрывали оксидом графена, удаляли полистирол путем термообработки и восстанавливали оксид

графена [130]. Кроме того, использовали гидротермальную обработку [131], синтезировали композиты из чвОГ и УНТ [132] или аэрогеля [133], композиты графена с оксидами металлов [134]. Опубликовано обзор трехмерных макропористых материалов из УНТ и графенов [133].

При электросорбции ионов Na^+ из раствора хлорида с исходной концентрацией 500 мг/л электроды из графеновой губки имеют значительно более высокую ёмкость (14,9 мг/г), чем электроды из обычного графена (в 4,64 мг/г). [135]. Испытаны также сульфонированные чвОГ [136-139], активированный TiO_2 графен [140], полые графеновые сферы [141]. Электрод из чвОГ описан в [145].

Сульфонирование графенов (привязывание групп $-\text{SO}_3^{2-}$) значительно улучшает смачиваемость электродов, что сказывается на величине емкости [143]. Более эффективным средством повышения смачиваемости и удельной емкости графенов является допирование азотом [144].

Композиционные электроды имеют определенные преимущества перед простыми. Созданы электроды из графена и мезопористого углерода [145, 146], АУ и углеродного аэрогеля [147], УНТ и графена [148], УНТ и АУ [149], УНТ и аэрогеля [150], чвОГ, легированных азотом, и нановолокон [151]. Обнаружен синергетный эффект при использовании упорядоченного мезопористого углерода в смеси с аэрогелем: композиты обладают как более высокой ёмкостью при различных скоростях развертки, так и лучшим коэффициентом сохранения ёмкости при увеличении скорости развертки по сравнению с только упорядоченным мезопористым углеродом и аэрогелем. Оптимальное содержание аэрогеля в смеси составляет 30 мас. % [152].

При использовании композита на основе АУ и TiO_2 по сравнению с электродами из АУ удаление соли больше на 28% [153].

Увеличить удельную поверхность и пористость графеновых электродов можно с помощью травления MnO_2 [154] или путем инверсии фаз [155].

Недостатком многих углеродных электродов является плохая смачиваемость, что снижает эффективность электросорбции (скорость сорбции и

десорбции). Для повышения смачиваемости используют связку из полимера [156] или поливинилового спирта и глутаровой кислоты [157], прививку сульфоновых групп [136-138]. Сборка сульфонированных графенов может проводиться методом Ленгмюра-Блоджетт [138].

В процессах электросорбции могут применяться электроды из пористых металлов [158], волоконные асимметричные электроды [159], волоконные электроды, содержащие наночастицы TiO_2 и Ag [160].

1.2.2. Области применения электросорбции

В патенте [161] указаны такие области применения метода электросорбции как обезвреживание радиоактивных растворов с низкой активностью, умягчение воды для атомных и тепловых станций, а также очистка воды для сельского хозяйства и в быту.

Мезопористый углерод обеспечивал ёмкость по NaCl до $15,9 \cdot 10^{-6}$ моль/г [162]. При одинаковой начальной концентрации ионов Na^+ , NH_4^+ и Li^+ первые два сорбируются лучше третьего, а Mg^{2+} даже при концентрации, в 2,5 раза меньшей, чем Li^+ , сорбируется лучше, чем Li^+ [100, 163].

Исследование сорбции и электросорбции Li^+ (10 мг/л) на пяти образцах активированного угля показало, что сорбция не протекает на углях, насыщенных катионами, в том числе протонами, а электросорбция эффективнее обычной сорбции [164]. Электросорбция Li^+ (концентрация 7 и 78 мг/л; $-4,5$ В) поляризованным активированным углем зависела от характеристик электрода, в частности, концентрации кислородсодержащих групп и была обратимой [165]. Максимальная ёмкость при электросорбции LiCl на электродах из УНТ зависела от растворителя, и для воды, метанола, этанола и диметилформамида составляла соответственно 1,55, 2,13, 1,25 и 2,88 мг/г [122].

В статье [163] рассмотрена электросорбция из двойных и тройных смесей ионов. При одинаковых или близких начальных концентрациях ёмкости располагались в последовательности: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$; $\text{Li}^+ < \text{NH}_4^+$; $\text{Li}^+ \ll \text{Ni}^{2+}$. Даже

при концентрации Li^+ в 2,5 выше концентрации Mg^{2+} ёмкость подчинялась неравенству $\text{Li}^+ < \text{Mg}^{2+}$.

В [166] обсуждается сорбция и разделение ионов Co^{2+} и Sr^{2+} на активированных углеродных волокнах в зависимости от разницы потенциалов (0,2-1,0 В) и величины pH (3,5-7,7). Впервые показана возможность разделения этих ионов, содержащихся в радиоактивных отходах. Электросорбция Co^{2+} проходит быстрее и эффективнее, чем Sr^{2+} . Десорбция при +0,7 В протекает медленно и требует до 28 ч.

Электросорбция оксианионов Cr(VI), Mo(VI), W(VI) и V(V) в кислых и нейтральных растворах на углеродной ткани изучена авторами [167]. Интересно, что катион VO^{2+} сорбировался в тех же условиях довольно слабо.

Электросорбция урана на активированных углеродных волокнах изучалась в работе [168]. При напряжении до –0,9 В концентрацию U(VI) удалось снизить со 100 до 1 мг/л и достичь ёмкости более 0,5 г U/г волокна. Десорбцию проводили при +1,2 В раствором 1 М NaCl. В [169] приведены данные по электросорбции из раствора, содержащего 3,8 % NaNO_3 , 19,8 % NH_4NO_3 и 1,9 % $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (моделирует отходы), достигнуты такие же результаты по сорбции, но ёмкость по урану несколько выше (0,6 г U/г волокна). Величина $S_{\text{уд}}$ волокна составляла 1536 м²/г, общий объем пор 0,58 см³/г, объем микропор 0,485 см³/г, средний размер пор 15 А.

Электросорбция урана из растворов с высокой концентрацией других солей (морская вода) изучена с использованием мезопористых углеродных электродов, покрытых сополимерами акриловой кислоты, акрилонитрила и дивинилбензола [170].

Электросорбцией урана на углеродных волокнах при смещении потенциала на –0,9 В удалось за 60 мин снизить его концентрацию на двух образцах со 100 мг/л до менее 0,02 мг/л и добиться ёмкости волокон 10 г U/г. Волокна с наибольшей ёмкостью одного типа были окислены на воздухе при 500 °С и имели

диаметр 115 нм, второго типа – окислены в более мягких условиях CO_2 и имели диаметр 190 нм [171].

Изучение различных УНВ показало, что все они способны при напряжении от $-0,5$ до $-0,9$ В и величине рН 3,5-5,0 снизить концентрацию урана до значений меньше 1 мг/л. При начальной концентрации урана 1000 мг/л ёмкость волокон составила 5,45 г/г. Очевидно, что главную роль играла не электросорбция, а ионообменная сорбция.

Электросорбция урана(VI) на углеродных волокнах при потенциалах от $-0,45$ до $-0,9$ В позволила снизить его концентрацию от 100 мг/л до 0,1 мг/л [172]. Для удаления сорбированного урана на электрод подавали положительный потенциал и промывали его раствором KNO_3 . Ёмкость достигала 1,20 г/г углерода. Было показано, что при потенциале менее отрицательном, чем $-0,3$ В, происходит электросорбция урана, в то время как при более отрицательных потенциалах – осаждение гидрата $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

При электросорбции урана на углеродных волокнах и тканях наибольшая адсорбционная ёмкость достигалась при отрицательном заряде электрода (0,1-0,9 В) и усиливалась при предварительной щелочной обработке углеродных волокон и повышении концентрации ионов гидроксила. Ёмкость по урану составляла 180-252 мг/г [173].

Электросорбция урана на катоде из пористых активированных углеродных волокон ($S_{\text{уд}} = 1680 \text{ м}^2/\text{г}$) позволила при поляризации электрода от $-0,5$ до $-0,9$ В и рН 4 снизить концентрацию $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ от 100 до 1 мг/л [174]. За 15 ч ёмкость электрода возростала до 552 мг/г. Для повышения электропроводности в раствор добавляли NaCl .

1.2.3. Выводы из литературного обзора

При работе с сырьевыми источниками РЗЭ и отходами этих элементов часто образуются разбавленные растворы, извлечение РЗЭ из которых осуществляется сорбционным методом с привлечением материалов различного типа.

Традиционные сорбенты, хотя и отличаются селективностью, как правило, обладают невысокими емкостными и кинетическими характеристиками. В связи с этим получение новых материалов и изучение их свойств, направленных на улучшение сорбционных показателей применительно к извлечению и концентрированию РЗЭ, является актуальной научной и прикладной проблемой.

Проведенный анализ наиболее существенных обобщающих оригинальных публикаций последних лет по материалам на основе УНТ и графенов (ионообменным сорбентам, электросорбентам и магнитным сорбентам) показывает, что модифицирование таких материалов является перспективным направлением в области создания новых материалов для извлечения РЗЭ из разбавленных технологических растворов и сточных вод промышленных предприятий.

В открытой литературе данные по электросорбционному извлечению ионов РЗЭ электродами из углеродных наноматериалов, практически отсутствуют. Таким образом, основной задачей является разработка эффективного процесса электросорбции РЗЭ из водных растворов, а также нахождение оптимальных условий электросорбции и электродесорбции РЗЭ на рулонных электродах на основе углеродных наноматериалов.

На основании результатов анализа литературных данных сделан выбор основных объектов исследования – La(III) и Ce(III), поскольку потребление этих элементов составляет примерно 80% от мирового потребления РЗЭ, и, следовательно, можно ожидать их присутствия в промышленных сточных растворах различного состава.

Кроме того, с учетом изменения ионного и фазового состава РЗЭ в растворе с ростом величины рН ($\text{Ln}^{3+} - \text{LnOH}^{2+} - \text{Ln}(\text{OH})_2^+ - \text{Ln}(\text{OH})_3$), было решено проводить эксперименты при таких величинах рН раствора, когда не достигается пороговое значение осаждения гидроксида.

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристики исходных веществ

Названия и марки веществ, использованных в работе, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика использованных веществ

Вещество	Химическая формула	Марка	ГОСТ
Хлорид натрия	NaCl	чда	ГОСТ 4233-77
Нитрат натрия	NaNO ₃	чда	ГОСТ 4168-79
Сульфат натрия	Na ₂ SO ₄	хч	ГОСТ 4166-76
Хлорид калия	KCl	чда	ГОСТ 4234-69
Бромид калия	KBr	чда	ГОСТ 4160-74
Иодид калия	KJ	чда	ГОСТ 4232-74
Нитрат иттрия (III)	Y(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	хч	ТУ 6-09-4676-76
Нитрат церия (III)	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	ч	ГОСТ 3757-75
Сульфат церия (III)	Ce ₂ (SO ₄) ₃	ч	ТУ 6-09-04-95-84
Нитрат лантана (III)	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	хч	ТУ 6-09-4676-83
Нитрат неодима (III)	Nd(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O	хч	ТУ 6-09-4676-78
Нитрат кадмия	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	ч	ГОСТ 6262-79
Хлорид кадмия	CdCl ₂ ·2.5H ₂ O	ч	ГОСТ 4330-76
Нитрат гольмия (III)	Ho(NO ₃) ₃	хч	ТУ 6-09-4676-83
Нитрат эрбия (III)	Er(NO ₃) ₃	хч	ТУ 6-09-4676-83
Нитрат иттербия (III)	Yb(NO ₃) ₃	хч	ТУ 6-09-4676-78
Хлорид железа (III)	FeCl ₃ ·6H ₂ O	ч	ГОСТ 4148-78
Сульфат железа (II)	FeSO ₄ ·7H ₂ O	ч	ГОСТ 4147 – 74
Сульфат никеля (II)	NiSO ₄ ·7H ₂ O	чда	ГОСТ 4055 – 78
Гидроксид натрия	NaOH	хч	ГОСТ 4328-77
Гидроксид аммония	NH ₄ OH	хч	ГОСТ 3760 - 79
Азотная кислота	HNO ₃	ч	ГОСТ 4461-77
Серная кислота	H ₂ SO ₄	ч	ГОСТ 4204-77
Соляная кислота	HCl	хч	ГОСТ 3118-67
Ортофосфорная кислота	H ₃ PO ₄	ч	ГОСТ 6552-80
Арсеназо I	C ₁₆ H ₁₃ AsN ₂ O ₁₁ S ₂	чда	ТУ 6-09-05-191-74
Борная кислота	H ₃ BO ₃	хч	ГОСТ 9656-61
Аскорбиновая кислота	C ₆ H ₈ O ₆	чда	ГОСТ 4815-76

Концентрация концентрированных азотной и серной кислот, использованных для функционализации УНТ, УНВ и графен, равна соответственно 68,4 и 98,0 мас. %.

Углеродные наноматериалы

В работе использовали различные углеродные наноматериалы, изготовленные компанией ООО Глобал Со. Характеристики графенов и углеродных нанотрубок приведены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристики графенов и углеродных нанотрубок

Образцы	Удельная поверхность, м ² /г	Плотность, г/см ³
УНТ	960	0,190
Г-1	1010	0,120
Г-2	1120	0,050
Г-3	1380	0,018

Фотография УНТ, выполненная с использованием электронного микроскопа FEI Tecnai G² 30 ST, представлена на рисунке 1.



Рисунок 1. СЭМ-изображение УНТ

Рулонные электроды на основе углеродных наноматериалов

В работе использовали углеродные электроды производства ООО Глобал СО. На коллектор из ткани ЭЛУР-П с обеих сторон был нанесен состав из производимого компанией *FuzhouYihuan CO* активированного угля (АУ УЕС-8В) (40 %), УНЧ (40 %) и связки Ф-4 (10 %) [Ф – фторопласт]. Исходный АУ УЕС-8В имеет удельную поверхность 1759 м²/г, удельный объем пор 0,76 см³/г, удельное электрическое сопротивление 0,08 Ом·см, насыпной вес 0,46 г/см³ и зольность 0,15 % мас. Электроды имели размер 200×100 мм, толщину 136 мкм, плотность 0,68 г/см³ и массу 3,7 г (рисунок 2).



Рисунок 2. Рулонные углеродные электроды

2.2. Методики количественного анализа, используемые в работе

2.2.1. Методика определения концентрации РЗЭ в водных растворах комплексометрическим титрованием

Концентрацию РЗЭ в исходной и равновесной водной фазах определяли согласно [175]. Аликвоту определяемого раствора помещали в коническую колбу на 250 мл, добавляли 2–3 капли 1 %-го водного раствора аскорбиновой кислоты,

20 мл ацетатного буферного раствора (pH 5,2÷5,4), 3–5 капель водного раствора ксиленолового оранжевого (1 % раствор) и разбавляли водой до 100 мл. Полученный раствор титровали раствором трилона Б (0,1 моль/л) до перехода окраски из малиновой в желтую.

Ацетатный буферный раствор (pH 5,2÷5,4) готовили следующим образом: к 32 мл уксусной кислоты ($\rho=1,05$ г/мл) добавляли 34 мл 25 %-го раствора аммиака, доводили дистиллированной водой до 1000 мл в мерной колбе.

Для расчета концентрации ионов в водной фазе использовали уравнение:

$$C_1 = C_2 \cdot V_2 / V_1,$$

где: C_1 – концентрация ионов в водной фазе, моль/л;

C_2 – концентрация трилона Б, моль/л;

V_1 – объем аликвоты водной фазы, мл;

V_2 – объем пошедшего на титрование раствора трилона Б, мл;

Погрешность определения концентрации РЗЭ в водных азотнокислых растворах методом комплексонометрического титрования не превышает 3 %.

2.2.2. Методика гравиметрического анализа РЗЭ

Точную концентрацию РЗЭ устанавливали гравиметрическим методом, при осаждении 25 %-м раствором аммиака [176].

В мерный стакан ёмкостью 100 мл приливали 2 мл анализируемого раствора, осаждали гидратированный оксид 25 %-ным раствором NH_4OH (избытком до запаха), осадок аккуратно переносили на беззольный фильтр марки «белая лента», промывали дистиллированной водой, переносили во взвешенный тигель, подсушивали до озоления, затем прокаливали в электропечи СНОЛ 12/12 при температуре 800–900 °С в течение 2 ч. Охлажденный в эксикаторе тигель с осадком взвешивали, определяли массу оксида и рассчитывали концентрацию в исходном растворе.

2.2.3 Методика анализа элементов методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой

Для определения концентрации РЗЭ в исходном растворе и растворе после электросорбции использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. Анализ проводили с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой *iCAP-Qc* фирмы *ThermoFisherScientific*.

Исходный раствор разбавляли 2 %-ной азотной кислотой в 100000 раз для определения матричного элемента (Cu). Для определения всех остальных элементов исходные растворы были разбавлены в 1000 раз 2 %-ной азотной кислотой. К полученным растворам добавляли 3 капли концентрированной HF. Эти растворы использовали для анализа.

Прибор был предварительно откалиброван с использованием многоэлементных стандартных растворов с известными концентрациями. В качестве плазмообразующего газа использовали аргон высокой степени чистоты (99,998 %). Для уменьшения влияния спектральных интерференций большинство элементов определяли в режиме дискриминации по кинетической энергии с использованием реакционной ячейки, заполненной смесью He+7 % H₂. Для приготовления растворов использовали одноразовую полипропиленовую посуду, деионизованную воду с удельным сопротивлением 18 Мом·см и специально очищенные методом дистилляции без кипения кислоты.

2.2.4. Методика определения концентрации РЗЭ по зависимости электропроводности раствора от концентрации солей РЗЭ в растворе

Электропроводность растворов с известной концентрацией РЗЭ измеряли с помощью приборов салиметров *AquaProAP-1* и *HM Digital TDS-3 Meter* (точность 2 %). Определение концентрации солей в водных растворах проводили с использованием калибровочных кривых (рисунки 3 и 4).

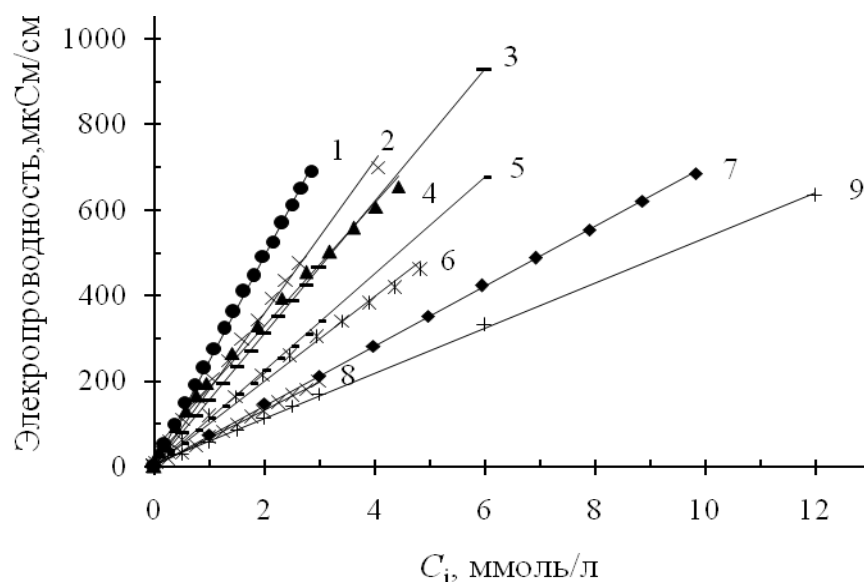


Рисунок 3. Калибровочные зависимости для определения концентрации солей Na_2SO_4 (1), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (2), $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (3), $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (4), CdCl_2 (5), NiSO_4 (6), NaCl (7), KI (8) и $\text{Na}(\text{NO}_3)_3$ (9)

Расчет концентрации солей в анализируемом растворе проводили по уравнениям (таблица 3), рассчитанным по методу наименьших квадратов на основании предварительно построенных линейных калибровочных графиков (рисунки 3 и 4).

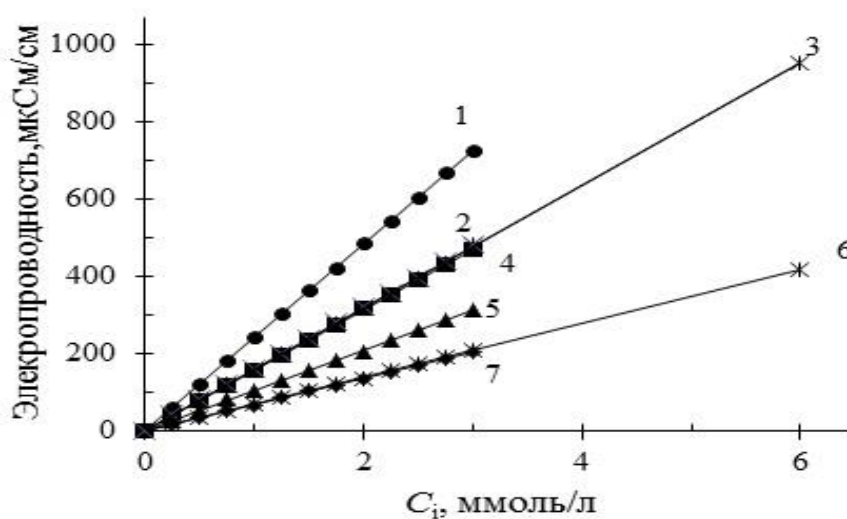


Рисунок 4. Калибровочные зависимости для определения концентрации солей FeCl_3 (1), $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$ (2), $\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$ (3), $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ (4), $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ (5), KCl (6) и KBr (7)

Таблица 3. Уравнения аппроксимации для расчета концентрации солей

Растворы	Диапазон изученных концентраций (ммоль/л)	Уравнение аппроксимации*	Значение коэффициента корреляции R^2
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	0–3	$C_i = 9,64 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
CdCl_2	0–6	$C_i = 8,90 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0–4	$C_i = 5,58 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,997
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	0–4	$C_i = 6,48 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,998
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3$	0–3	$C_i = 6,39 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
FeCl_3	0–3	$C_i = 4,13 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3$	0–6	$C_i = 6,32 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
KBr	0–6	$C_i = 14,80 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
KCl	0–3	$C_i = 14,48 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
KI	0–3	$C_i = 15,17 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
Na_2SO_4	0–3	$C_i = 4,06 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,998
NaCl	0–10	$C_i = 14,24 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
NaNO_3	0–12	$C_i = 19,66 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,998
$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$	0–6	$C_i = 6,44 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999
NiSO_4	0–5	$C_i = 10,10 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,998
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$	0–3	$C_i = 6,28 \cdot 10^{-3} \cdot \lambda$	0,999

Примечание: * концентрация ионов в ммоль/л, λ —электропроводность, мкСм/см.

2.2.5. Методика микроволнового активирования углеродных материалов

Навески УНВ, УНТ, Г и смесь концентрированных азотной и серной кислот, взятых в разном отношении, помещали в специальный стеклянный цилиндр в

микроволновую печь *SamsungM1712NR*, которая была модернизирована (рисунок 5).

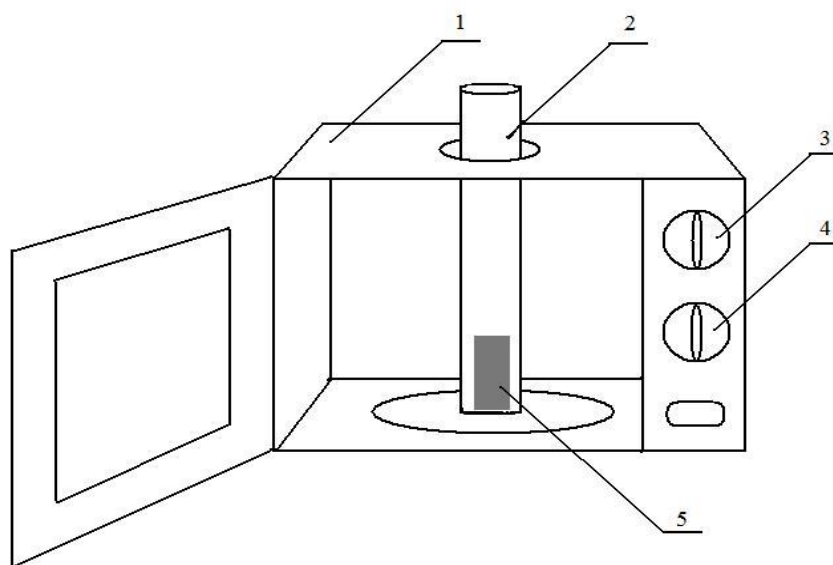


Рисунок 5. Схема микроволновой установки: 1 – микроволновая печь;
2 – стеклянный цилиндр; 3 – регулятор мощности; 4 – регулятор
времени; 5 – стакан с реакционной смесью

В качестве ёмкости для реакционной смеси использовали кварцевые и стеклянные стаканы. Эксперименты проводили на воздухе. Изменяли отношение $m_{\text{УНВ}} : V_{\text{к-ты}}$, мощность излучения, время обработки. После проведения экспериментов ф-УНВ, ф-УНТ, ОГ промывали, центрифугировали и сушили.

2.3. Определение диспергируемости углеродных наноматериалов

Навеску очищенных и высушенных функционализированных УНВ, УНТ или G (50 – 200 мг) вводили в 5–20 мл воды. Дисперсию озвучивали с помощью рожкового диспергатора УЗГ 13-0,1/22 в течение 1 мин. и центрифугировали в течение 10 мин. (центрифуга РС-6, 1100 g, диаметр 37,5 см). Полученную дисперсию отделяли от осадка и высушивали.

Растворимость углеродных наноматериалов определяли по формуле:

$$P = m_d / V,$$

где P – «растворимость» функционализированных материалов в воде, г/л H_2O ;

m_d – масса высушенной дисперсии, г;

V – объём воды, использованной для растворения, л.

Выход функционализированных материалов рассчитывали следующим образом:

$$\omega = (m_{\text{функ}} / m_{\text{исх}}) \cdot 100 \%,$$

где ω – выход продукта, %;

$m_{\text{функ}}$ – масса функционализированных материалов, г;

$m_{\text{исх}}$ – масса исходных материалов, г.

2.4. Расчет характеристик электросорбции

При описании процессов электросорбции использованы приведенные ниже характеристики:

Максимальная эффективность удаления соли. Расчет проводили по формуле:

$$\eta_{\text{макс}}(\%) = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot 100}{C_0},$$

где C_0 и $C_{\text{равн}}$ – начальная и равновесная концентрация иона, мг/л.

Ёмкость электрода E (мг/г). Расчет проводили по формуле:

$$E = \frac{(C_0 - C) \cdot V}{m},$$

где C – текущая концентрация иона;

V – объём исходного раствора, л;

m – масса электрода, г.

Общие затраты энергии в цикле очистки W , кВт·ч. Рассчитывали по уравнению:

$$W = U \int I dt,$$

где U – напряжение, В; I – сила тока, А; t – время, ч.

Удельные затраты энергии на массу удаленного иона w (кВт·ч/г). Расчет проводили, используя формулу:

$$w = \frac{W}{(C_0 - C) \cdot V}$$

2.5. Физические методы исследования углеродных наноматериалов

2.5.1. Определение удельной поверхности

Измерение удельной поверхности и пористости производили с использованием анализатора Autosorb-1C/MS/TPR (*Quantachrome Instruments*) и сорбтометра *Sorbi-MS* по объему адсорбированного N₂.

Прибор сорбтометр *Sorbi-MS* измеряет полную удельную поверхность, внешнюю удельную поверхность, средний размер наночастиц; объём мезопор, объём микропор, полный объём пор, распределение пор по размерам путем построения изотерм адсорбции и десорбции в диапазоне парциальных давлений 0,06–0,95 Р/Р_о. В качестве газа-адсорбата в этой модификации использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99,999 %). В качестве газа-носителя – газообразный гелий ТУ 0271-001-45905715-02 (марка 6,0, объемная доля не менее 99,9999 %). Для работы с прибором использовали специализированное программное обеспечение *SoftSorbi-II*. Градуировка прибора производится по государственным стандартным образцам удельной поверхности и по заданному объему газа.

2.5.2. Электронная микроскопия

Исследования структуры углеродных наноматериалов проводили с помощью сканирующего и просвечивающего микроскопов марки Chem JEOL, JSM-6510LV, Oxford instruments X-Max, 20 mm² (ЦКП им. Д.И. Менделеева) и марки FEI Tecnai G² 30 ST (Институт кристаллографии РАН), соответственно.

2.5.3. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронная спектроскопия (ФЭС) – метод изучения электронного строения вещества, основанный на явлении фотоэффекта с использованием УФ излучения.

Для регистрации ФЭ- и Оже-спектров использовали спектрометр *KratosAxisUltraDLD*: энергия фотонов – 1486,6 эВ (обзорный), 40 эВ (отдельные линии), съемка – AlK α s нейтрализатором. Калибровку проводили по C1s – 284,55 эВ.

2.6. Приборы и установки

Для выполнения измерения и приготовления дисперсий по точной навеске использовали аналитические весы марки ВР–120 (ГОСТ 24104-2001), класс точности 1, максимальный предел взвешивания –120 г, цена деления –0,1 мг.

Для определения величины рН использовали рН-метр марки *Martini* рН-56, диапазон измерений – от –2 до 16, цена деления – 0,01 рН, точность (при 25 °С) – $\pm 0,05$. рН.

Для получения дисперсий и определения их концентрации использовали ультразвуковой диспергатор УЗГ 13-0,1/22 (22 МГц, 100 Вт) и центрифугу РС-6 (1100 g, диаметр ротора 37,5 см, 2000 об./мин.).

Для изменения напряжения в диапазоне меньше 2,0 В использовали конвертор (рисунки 6 и 7) и вольтметр марки *Sinometr*VC9802A+.



Рисунок 6. Конвертор

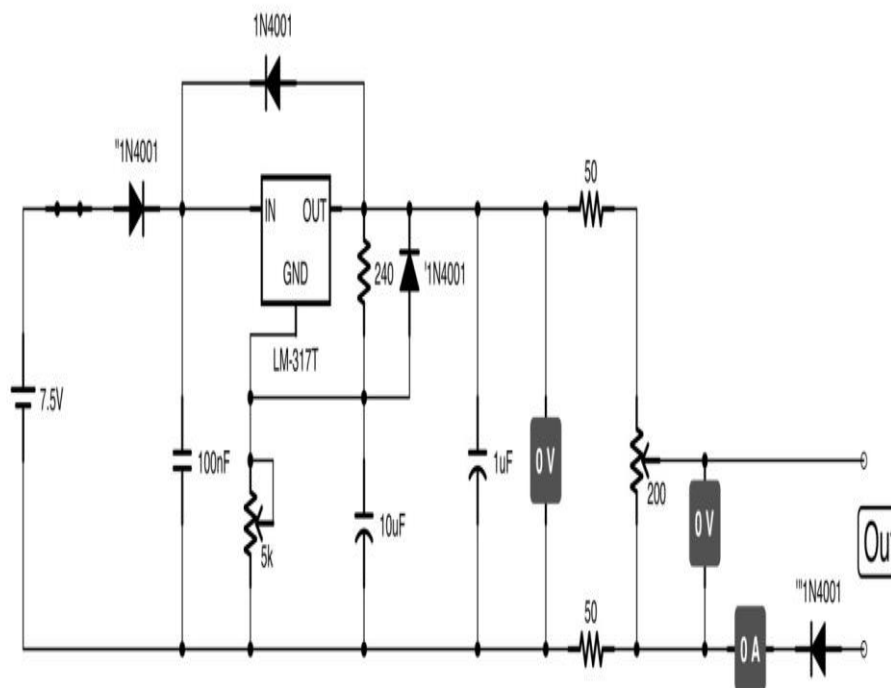


Рисунок 7. Схема преобразователя напряжения, разработана в программе – *iCircuit*

Для измерения электропроводности раствора использовали анализаторы салинометр *AquaProAP-1* и *TDS-3* марки *HMdigital*, диапазон измерения от 0 до 9999 ppm (мг/л), диапазон температур от 0 до 80 °C (точность ± 2 %).

В процессе работы использовали дистиллированную воду, а также дистиллированную воду двойной очистки, полученную по технологии двухступенчатого обратного осмоса. Качество воды двойной очистки соответствует ГОСТ 6709-72.

Исследования выполняли с использованием аналитического оборудования кафедры технологии неорганических веществ и электрохимических процессов, кафедры коллоидной химии и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

3. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ La(III) И Ce(III) ОКИСЛЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Для изучения сорбции редкоземельных элементов – лантана и церия в работе использовали углеродные нанотрубки с плотностью $0,19 \text{ г/см}^3$, которые для функционализации поверхности подвергали окислению.

Окисление УНТ проводили смесью концентрированных H_2SO_4 (98 мас. %) и HNO_3 (68,4 мас. %) при их объемном отношении 3:1 и отношении общего объема кислот к навеске углеродного материала 1:10 мл/мг. Процесс вели в микроволновой печи *Samsung M 1712 NR* при длительности 2 мин. и мощности 450 Вт. Продукты окисления отделяли от раствора центрифугированием на установке РС-6 (1100 г, диаметр ротора 37,5 см), промывали для удаления остатков кислот водой и слабым раствором (3,5 мас. %) HCl . Осадки сушили в течение 24 ч при 65°C . Выход функционализированных материалов определяли по отношению массы функционализованного материала к исходному.

Для определения диспергируемости («растворимости») ф-УНТ массой по 200 мг вводили в 35 мл воды, озвучивали с помощью рожкового диспергатора 2 мин., отделяли дисперсию от осадка на центрифуге, высушивали и взвешивали осадок. Полученные с выходом 78,6 % ф-УНТ имели «растворимость» 4,2 г/л.

Сорбцию проводили при температуре $20,0\text{--}21,5^\circ\text{C}$ в статических условиях. Для получения дисперсии навеску ф-УНТ (600 мг) диспергировали в 1000 мл дистиллированной воды. Добавляли 1 мл дисперсии в 100 мл раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ или $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, выдерживали фиксированное время, затем осадок отделяли на фильтре «белая лента» и высушивали.

Для определения количества сорбированного элемента сухую навеску осадка прокаливали на воздухе при 800°C в течение 3 ч и взвешивали в виде оксида (за весовые формы принимали состав CeO_2 и La_2O_3).

При изучении влияния величины pH на сорбцию значение pH корректировали добавлением рассчитанных количеств HNO_3 , H_2SO_4 или NH_4OH и

измеряли его с помощью рН-метров (рН 55 и рН 56) производства компании *Martini*.

3.1. Влияние соотношения фаз УНТ к раствору на сорбцию РЗЭ окисленными углеродными нанотрубками

Влияние соотношения фаз изучали при значительно меньшем значении соотношения фаз Т:Ж, чем в ранее опубликованных работах [177, 178] (рисунок 8).¹

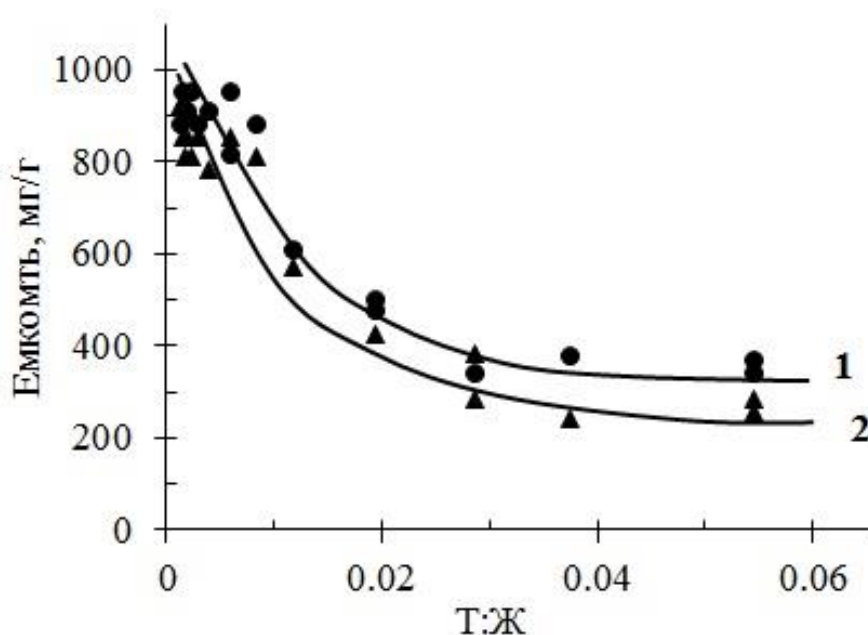


Рисунок 8. Влияние отношения Т:Ж на ёмкость ф-УНТ по церию (1) и лантану (2) из азотнокислых растворов. Концентрация по РЗЭ–35 мг/л, рН 4,5

Отметим, что использование малого содержания сорбента несколько уменьшало точность измерения сорбционной ёмкости ф-УНТ, но позволяло проследить основные закономерности сорбции. Полученные результаты оказались неожиданными: в области отношений Т:Ж ниже 0,03 ёмкость возрастала, а при Т:Ж ниже 0,006 принимала высокие значения для обоих

¹ Опубликовано в статье: Лыу Ш.Т, Раков Э.Г. Сорбция La (III) и Ce (III) окисленными углеродными нанотрубками // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 10. С. 1523-1527.

элементов. Достигаемые при этом максимальные величины ёмкости по Се и La (соответственно 950 и 840 мг/г) оказались значительно выше полученных ранее с использованием ОГ и считающихся рекордными. Эти результаты нельзя объяснить гидролизом за счет OH-групп, имеющихся на ф-УНТ, поскольку с уменьшением отношения Т:Ж относительная концентрация этих групп снижалась.

Логично также предположить, что при уменьшении отношения Т:Ж в случае глубже окисленных (имеющих более высокую «растворимость») ф-УНТ, и тем более в случае ОГ могут быть достигнуты еще более высокие ёмкости.

3.2. Влияние величины pH на сорбцию РЗЭ ф-УНТ

Влияние кислотности раствора изучали при значительно меньшем значении Т:Ж, чем в других работах, и наличии солей K_2SO_4 , $KClO_3$, KNO_3 , $NaCl$ (рисунки 9 и 10).²

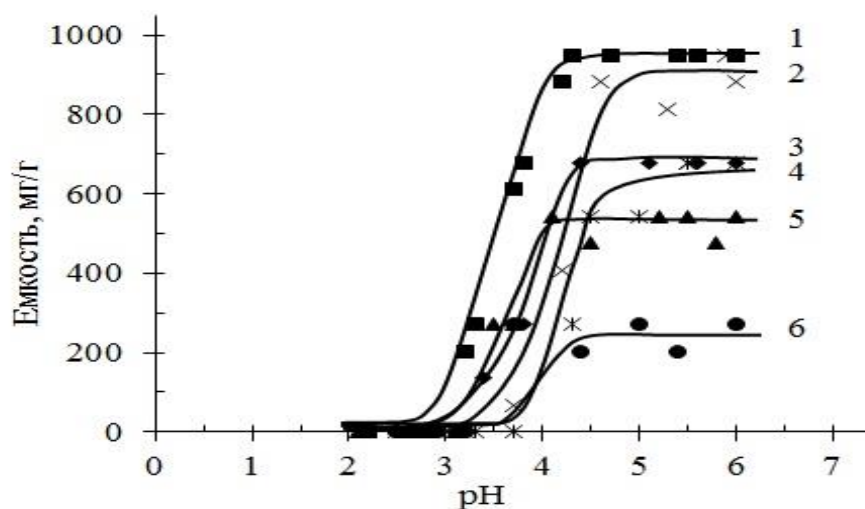


Рисунок 9. Влияние значения pH на сорбционную ёмкость ф-УНТ по церию при наличии солей K_2SO_4 0,01 М (2), $KClO_3$ 0,01 М (3), KNO_3 0,01 М (4), $NaCl$ 0,01 М (5), $NaCl$ 0,10 М (6) и без добавок солей (1); длительность контактирования 2 ч; Т:Ж – 0,006 мг/мл; исходная концентрация по церию – 35 мг/л

² См. сноска 1.

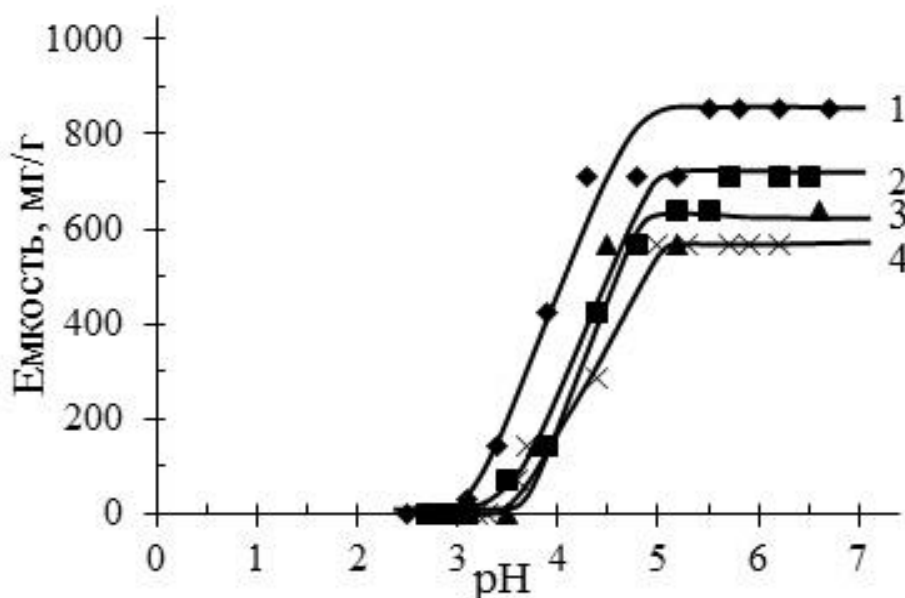


Рисунок 10. Влияние значения pH на сорбционную ёмкость ф-УНТ по лантану при наличии солей NaCl 0,01 М (2), KNO₃ 0,01 М (3), NaCl 0,05 М (4) и без добавок солей (1); длительность контактирования 2 ч; Т:Ж – 0,006 мг/мл; исходная концентрация по лантану – 35 мг/л

Из рисунков 9 и 10 видно, что сорбционная ёмкость ионов Ce(III) и La(III) на ф-УНТ уменьшается с увеличением ионной силы в следующем ряду солей: NaCl (0,10 М) > NaCl (0,05 М) > KNO₃ (0,01 М) > NaCl (0,01 М) > KClO₃ (0,01 М) > K₂SO₄ (0,01 М).³

3.3. Изучение равновесных характеристик сорбции РЗЭ на ф-УНТ

Изотерма сорбции, одна из основных равновесных изотермических характеристик сорбции, позволяет определить максимальное содержание элемента в сорбенте при его различных концентрациях в растворе. Изотерму сорбции ионов Ce(III) и La(III) на ф-УНТ получали методом переменных концентраций при соотношении объемов Т:Ж = 0,006 мг/мл из раствора со

³ См. сноска 1.

значением pH 4,5. Полученные изотермы имеют выпуклую форму (рисунки 11 и 12).⁴

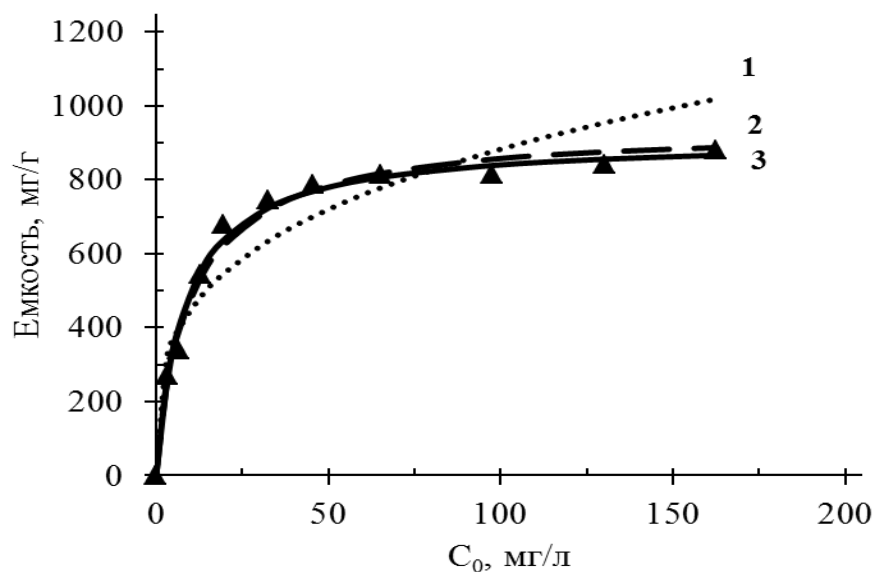


Рисунок 11. Изотерма сорбции La(III) на ф-УНТ, pH 4,5±0,2, Т:Ж = 0,006 мг/мл.

1 – по уравнению Фрейндлиха;

2 – по уравнению Дубинина-Радужкевича;

3 – по уравнению Ленгмюра;

Треугольники – экспериментальные результаты.

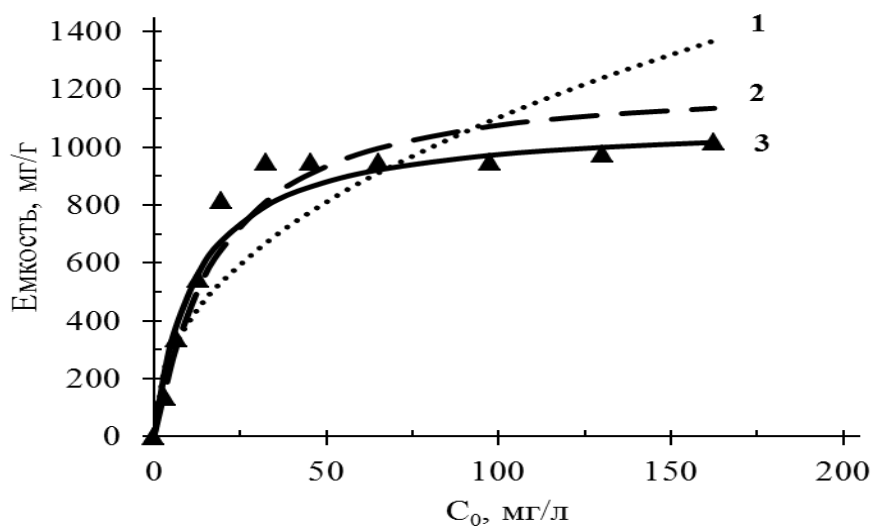


Рисунок 12. Изотерма сорбции Se(III) на ф-УНТ, pH 4,5±0,2, Т:Ж = 0,006 мг/мл.

1 – по уравнению Фрейндлиха;

2 – по уравнению Дубинина-Радужкевича;

3 – по уравнению Ленгмюра;

Треугольники – экспериментальные результаты.

⁴ См. сноска 1.

Обработку равновесных данных проводили, используя уравнения Ленгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича (таблица 4).

Таблица 4. Результаты обработки равновесных данных по сорбции Ce(III) и La(III)⁵

Изотермические модели	Параметры	Ce(III)	La(III)
Ленгмюра	q_m , мг/г	1092,33	911,72
	R^2	0,9909	0,9986
	K_L , л/мг	0,083	0,118
Фрейндлиха	K_F , моль ¹⁻ⁿ л ⁿ /г	142,446	227,04
	n	2,250	3,39
	R^2	0,7756	0,8710
Дубинина-Радускевича	q_m , мг/г	1197,53	917,99
	K_{D-R} , моль ² /кДж ²	$2,35 \cdot 10^{-3}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$
	E , кДж/моль	14,58	13,36
	R^2	0,9567	0,9769

Из таблицы 4 и рисунков 11 и 12 следует, что максимальная ёмкость по Ce(III) на ф-УНТ больше, чем по La(III).

Величина средней свободной энергии E , определенная по формуле Дубинина-Радускевича, составила от 8 до 16 кДж/моль, поэтому можно заключить, что процесс сорбции ионов Ce(III) и La(III) на ф-УНТ протекает по механизму химического обмена. Линейные коэффициенты корреляции R^2 в табл. 5 показывают, что изотермическая модель Ленгмюра лучше описывает процессы сорбции РЗЭ, чем модели Фрейндлиха и Дубинина-Радускевича.

⁵ См. сноска 1.

3.4. Изучение кинетики ионообменной сорбции РЗЭ на ф-УНТ

Кинетика сорбции была проанализирована с помощью линейного метода по уравнениям псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и по кинетической модели Еловича. Модель псевдопервого порядка для систем твердое-жидкость при сорбции утверждает, что скорость сорбции пропорциональна числу свободных мест, а псевдовторого порядка – что скорость пропорциональна квадрату числа свободных мест. По модели псевдовторого порядка начальная скорость сорбции определяется по формуле:

$$h = kq_e^2$$

где k – константа скорости, мг/г·мин;

q_e – количество сорбированного при равновесии иона, мг/г.

Модель Еловича обычно используется для описания кинетики сорбции на высокогетерогенных сорбентах за счет химического взаимодействия.

Результаты обработки по линейному методу используемых кинетических моделей приведены на рисунках 13 и 14⁶.

Кинетические параметры, рассчитанные по данным линеаризации кинетических моделей псевдопервого порядка, псевдовторого порядка, и Еловича сведены в таблице 5.

Результаты, приведенные в таблице 5 показывают, что коэффициенты корреляции (R^2) при использовании модели псевдовторого порядка выше, чем псевдопервого порядка и Еловича.

Ранее была показана пригодность этой модели для сорбции на ф-УНТ ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} [177]; Pb^{2+} [179, 180]; Cu^{2+} [181].

⁶ См. сноска 1.

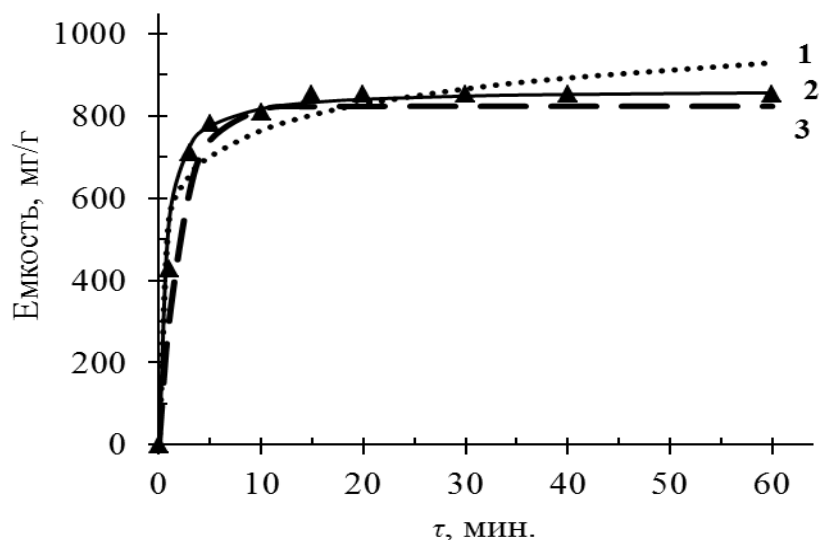


Рисунок 13. Экспериментальные данные и линейная форма по кинетической модели псевдопервого порядка (3), псевдовторого порядка (2) и Еловича (1) для кинетики сорбции La(III) на ф-УНТ при концентрации по металлам 35 мг/л, рН 4,5, Т:Ж = 0,006 мг/мл. Экспериментальные результаты – треугольники

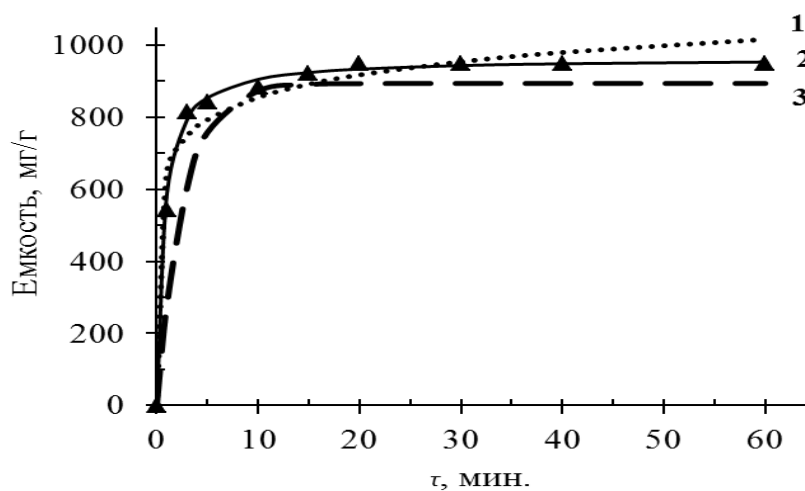


Рисунок 14. Экспериментальные данные и линейная форма по кинетической модели псевдопервого порядка (3), псевдовторого порядка (2) и Еловича (1) для кинетики сорбции Ce(III) на ф-УНТ при концентрации по металлам 35 мг/л, рН = 4,5, Т:Ж = 0,006 мг/мл. Экспериментальные результаты – треугольники

Таблица 5. Кинетические характеристики сорбции Ce(III) и La(III) на ф-УНТ⁷

Кинетические модели	Параметры	Ce(III)	La(III)
Псевдопервого порядка	q_e (мг/г)	893,69	823,32
	k_1 (мин. ⁻¹)	0,3765	0,4605
	R^2	0,8158	0,9027
Псевдовторого порядка	q_e (мг/г)	963,39	864,51
	k_2 (г/мг мин.)	0,0016	0,0020
	R^2	0,9999	0,9998
	h (мг/г мин.)	1499,31	1505,52
Еловича	α (мг/г мин.)	123111,7	38077,8
	β (г/мг)	0,0111	0,0109
	R^2	0,813	0,754

3.5. Механизм сорбции

Механизм сорбции ионов металлов на ф-УНТ является сложным, что связано с вероятным наложением процессов физической адсорбции, электростатического притяжения, осаждения и химического взаимодействия между ионами РЗЭ и поверхностными функциональными группами углеродных нанотрубок. Можно считать, что химическое взаимодействие ионов РЗЭ и поверхностных функциональных групп ф-УНТ является основным механизмом сорбции (см. рисунок 15).

В ионном обмене обычно участвуют протоны карбоксильных и фенольных групп ф-УНТ. Значение pH раствора уменьшается после сорбции ионов металла на ф-УНТ из-за выделения протонов с поверхности нанотрубок. Падение pH более выражено при росте начальной концентрации иона металла из-за выделения в раствор большего количества ионов H^+ .

⁷ См. сноска 1.

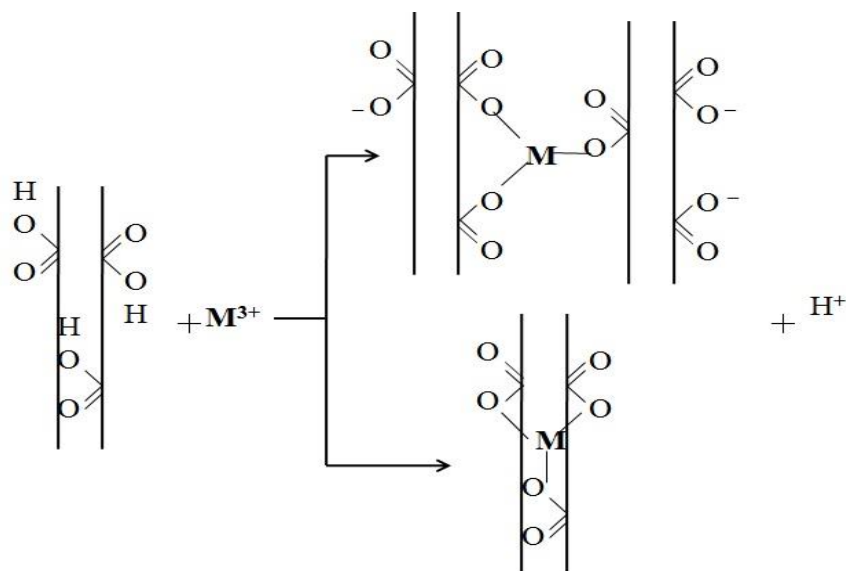


Рисунок 15. Механизм сорбции ионов $La(III)$ и $Ce(III)$ на УНТ⁸

Сорбция многозарядных ионов на диспергированных в воде ф-УНТ сопровождается осаждением продуктов взаимодействия по схеме, представленной на рисунке 15. Именно это позволяет выделять продукты из раствора фильтрованием и определять сорбционную ёмкость.

По результатам [182] максимальная сорбционная ёмкость по La и Nd при концентрации в исходном растворе 12 мкг/л на углеродных наночастицах (предположительно, графенах с удельной поверхностью $S_{уд} > 1800 \text{ м}^2/\text{г}$ и неизвестной степенью окисления) достигает 0,5 мг/г при $T:Ж = 1$ и $pH > 7,0$. По данным [183] осаждение гидроксидов La и Nd начинается при pH соответственно 7,49 и 6,75, поэтому очевидно, что часть измерений авторами работы [182] была проведена в условиях осаждения, а не ионообменной сорбции.

Это сильно отличается от условий, принятых в представленной работе. Нами показано, что максимальная ёмкость при сорбции на ф-УНТ достигает ~840 мг/г (~18 мг-экв./г) по La и ~950 мг/г (~24 мг-экв./г) по Ce при отношении $T:Ж < 0,006$ и $pH = 4,0-4,5$ или выше. Полная обменная ёмкость распространённых катионообменных смол по ГОСТ 20298-74 составляет 1,35–2,20 мг-экв./г, то есть на порядок ниже полученных в работе. Главными причинами такого большого

⁸ См. сноска 1.

расхождения с работой [182] являются отличие в величинах pH и исходной концентрации сорбируемых металлов, а также большая разница в принятых значениях отношения Т:Ж. Кроме того, ёмкость окисленных углеродных сорбентов зависит от такого фактора как степень окисления, которая в работе [182] не указана.

Осаждение $\text{Ce}(\text{OH})_3$ по данным [183] начинается при pH 7,2, а по графику, приведенному в [184], – при pH между 7 и 8. Следовательно, значения, полученные в этой работе для значения pH 4,0–4,5, отвечают ионообменной сорбции, а не осаждению.

На сорбционную ёмкость по $\text{Ce}(\text{III})$ и $\text{La}(\text{III})$ сильное влияние оказывает наличие таких электролитов, как K_2SO_4 , KClO_3 , KNO_3 и NaCl , которые меняют ионную силу раствора. Возможно также, что ионы электролитов разрывают связи между УНТ и переводят трубки в дисперсию.

4. СОРБЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ ИЗ РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛАХ И МАГНЕТИТЕ

Одной из многих областей практического применения оксидов графена (ОГ) и функционализированных (окисленных) УНТ (ф-УНТ) является ионообменная сорбция. Этому процессу посвящены многочисленные публикации, например [185], показана возможность достижения высокой сорбционной емкости по катионам, однако высокая «растворимость» ОГ и ф-УНТ в воде [186] и затрудненная фильтрация при разделении фаз ограничивали применение этих материалов.

Для устранения этих недостатков исследователи стали испытывать УНТ, содержащие во внутренней полости магнитные наночастицы, которые остаются после удаления большей части катализатора синтеза УНТ (Fe, Co или Ni). Обычно концентрация этих наночастиц невелика, часть из них растворяется при функционализации УНТ, поэтому такие магнитные материалы как ионообменные сорбенты также могут применяться ограничено. Создан многостадийный способ

заполнения УНТ с открытыми кончиками магнитной жидкостью [187], но он довольно сложен и не нашел широкого применения.

Гораздо большую перспективу применения имеют ОГ и ф-УНТ с привитыми к их внешней поверхности наночастицами магнитных материалов – Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , Fe , CoFe_2O_4 и др. Они имеют хорошо выраженные магнитные свойства, что позволяет после завершения сорбции с помощью магнитов простым способом производить разделение твердой и жидкой фаз. Такое же разделение может производиться и после десорбции. Особое значение имеют суперпарамагнитные наночастицы Fe_3O_4 , которым уделяется наибольшее внимание исследователей [188].

Практический интерес представляет и другой путь получения магнитных сорбентов на основе углеродных наноматериалов – покрытие магнитных частиц углеродной оболочкой. Детальное исследование частиц C@Fe и C@Ni предпринято авторами одной из последних работ [45].

Целью настоящей работы явилось получение и исследование композитов ОГ и ф-УНТ с магнитными свойствами в качестве ионообменных сорбентов.

В работе использовали образцы УНТ и графенов, характеристики которых приведены в табл. 2.

Окисление образцов производили смесью концентрированных H_2SO_4 (98 мас. %) и HNO_3 (68.4 мас. %) при их объемном отношении 3:1 и отношении общего объема кислот к навеске углеродного материала 1:10 мл/мг. Процесс вели в микроволновой печи *Samsung M 1712 NR* при длительности 2 мин и мощности 450 Вт. Продукты окисления отделяли от раствора центрифугированием на установке РС-6 (1100 г, диаметр ротора 37,5 см), промывали для удаления остатков кислот водой и слабым раствором (3,5 мас. %) HCl . Осадки сушили в течение 24 ч при 65 °С. Выход функционализированных материалов определяли по отношению массы функционализованного материала к исходному. Из графенов Г-1, Г-2 и Г-3 были получены ОГ, обозначенные соответственно ОГ-1, ОГ-2 и ОГ-3.

Для определения «растворимости» образцы ОГ и ф-УНТ массой по 200 мг вводили в 35 мл воды, озвучивали с помощью рожкового диспергатора УЗГ

13-0.1/22 в течение 2 мин, отделяли дисперсию от осадка на центрифуге, высушивали и взвешивали осадок.

Данные по «растворимости» и выходу четырех образцов приведены в таблице 6⁹.

Таблица 6. Характеристики окисленных образцов

Образцы	Выход, %	«Растворимость», г/л
ф-УНТ	78,60	4,2
ОГ-1	87,87	3,5
ОГ-2	83,50	2,6
ОГ-3*	55,28	10,0

Примечание: * образец получен из графена с $\rho_{\text{нас}} = 0,05 \text{ г/см}^3$ при длительности окисления 5 мин.

4.1. Получение и характеристика магнитных образцов ОГ и ф-УНТ

Для синтеза использовали описанные выше образцы ОГ, ф-УНТ, а также реактивные $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. При комнатной температуре приготовили 50 мл раствора смеси FeCl_3 (x , моль/л) и FeSO_4 (y , моль/л) с молярным отношением $n_{\text{Fe}^{3+}}: n_{\text{Fe}^{2+}} = 1,8:1,0$, подвергали смеси озвучиванию в течение 5 мин., к 50 мл смешанного раствора добавляли z мг УНМ (ОГ-1, ОГ-2, ОГ-3 или ф-УНТ) и перемешивали магнитной мешалкой в течение 1 ч. Затем продолжали перемешивание и по капле добавляли NH_4OH , доводя pH раствора до 10–11, нагревали до 80 °С, выдерживали при этой температуре в течение 1 ч, после чего полученную дисперсию охлаждали, отделяли осадок на центрифуге, промывали водой и этанолом и сушили при 60 °С в течение 24 ч.

Для получения магнитных образцов УНМ с различным соотношением УНМ и Fe_3O_4 изменяли величины x , y , z . Для определения массового отношения

⁹ Опубликовано в статье: Лыу Ш.Т., Трошкина И.Д., Раков Э.Г. Сорбция неорганических солей из растворов на углеродных наноматериалах и магнетите // Журнал физической химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1724-1728.

$m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ прокаливали полученные образцы на воздухе при 750 °С в течение 3 ч и взвешивали в виде Fe_2O_3 . Результаты приведены в таблице 7.¹⁰

Таблица 7. Зависимость $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ от величины x, y, z .

x , моль/л	y , моль/л	z , мг	$m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$
0,12	0,067	50	1:9
0,12	0,067	250	3:7
0,12	0,067	350	2:3
0,12	0,067	500	1:1
0,03	0,0167	150	3:2
0,03	0,0167	250	7:3
0,012	0,013	450	9:1
0,12	0,067	50	1:9

Для определения зависимости «растворимости» Fe_3O_4 –УНМ от «растворимости» исходных материалов, массового отношения $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ и значения рН раствора навеску очищенных и высушенных Fe_3O_4 –УНМ (100 мг) с различными отношением $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ вводили в 100 мл воды. Дисперсию озвучивали 2, 5 и 10 мин. и центрифугировали в течение 15 мин. Полученную дисперсию отделяли от осадка и высушивали. Для определения отношения $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ в осадке прокаливали сухой осадок (который получен после центрифугирования) на воздухе при 750 °С в течение 3 ч и взвешивали в виде Fe_2O_3 . Содержание железа в дисперсии определяли по материальному балансу.

4.2. Методика концентрирования солей

Навеску Fe_3O_4 –ОГ-1 и Fe_3O_4 –ф-УНТ с массовым отношением $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 9:1$ (50 мг) помещали в 300 мл раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (рН 7,5) или $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (рН 8,5) с концентрацией 200 мг/л, озвучивали 2 мин., выдерживали 24 ч, затем отделяли осадок центрифугированием. Для определения количества сорбированного Ce^{3+} или La^{3+} добавляли NH_4OH в осветленный раствор, затем отделяли на фильтре

¹⁰ См. сноску 9.

«синяя лента» и высушивали осадок. Сухой осадок прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 3 ч и взвешивали в виде CeO_2 или La_2O_3 . При изучении влияния величины pH её изменяли добавлением рассчитанных количеств HCl или NH_4OH и измеряли с помощью прибора pH-56 производства компании *Martini*.

Для десорбции осадок, полученный после центрифугирования, промывали 5 до 40 мл 2 М HNO_3 , затем отделяли осадок центрифугированием. Для определения количества десорбированного Ce или La добавляли NH_4OH в полученный раствор, затем отделяли на фильтре «синяя лента» и высушивали осадок. Сухой осадок прокаливали на воздухе при 700 °С в течение 3 ч и взвешивали в виде CeO_2 или La_2O_3 .

4.3. Влияние отношения $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ на «растворимость» Fe_3O_4 –УНМ

Как следует из рисунка 16, в исследованных условиях «растворимость» Fe_3O_4 –УНМ не изменялась при массовом отношении более 2.

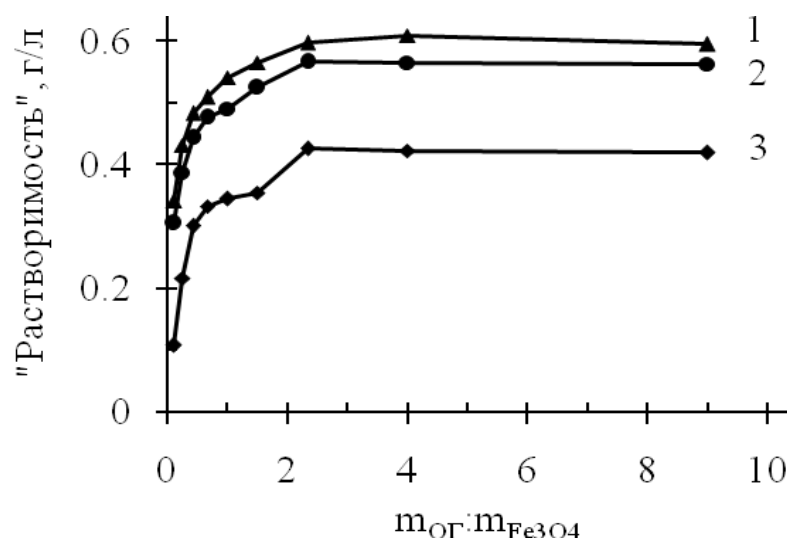


Рисунок 16. Зависимость «растворимости» Fe_3O_4 –ОГ-1 от отношения $m_{\text{ОГ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ при pH 5,2 и времени озвучивания 10 (кривая 1), 5 (2) и 2 мин (3).

При повышении времени озвучивания от 2 до 5 мин. растворимость значительно увеличилась. Но от 5 до 10 мин. растворимость изменялась незначительно. Поэтому дальнейшие эксперименты проводили при озвучивании в течение 5 мин.

4.4. Влияние «растворимости» исходных УНМ на «растворимость» Fe_3O_4 -УНМ

При окислении УНМ концентрация функциональных групп на их поверхности, а также «растворимость» и, предположительно, морфология самих УНМ меняются (таблица 8).¹¹

Таблица 8. Зависимость «растворимости» Fe_3O_4 -УНМ с массовым отношением $m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}=1:1$ от «растворимости» исходного УНМ при pH 5,2.

Исходный УНМ	«Растворимость» исх. УНМ, г/л	«Растворимость» Fe_3O_4 -УНМ, г/л	$m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ в растворе	$m_{\text{УНМ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ в осадке
ОГ-1	2,6	0,54	0,78	1,34
ОГ-2	3,5	0,61	1,05	0,93
ф-УНТ	4,2	0,65	1,24	0,67
ОГ-3	10,0	0,67	1,40	0,50

Из таблицы 8 видно, что чем выше степень окисления исходных УНМ, тем выше «растворимость» Fe_3O_4 -УНМ.

4.5. Влияние значения pH на «растворимость» композитов Fe_3O_4 -УНМ

«Растворимость» магнитных композитов, содержащих УНМ, зависит от кислотности среды и состава композитов.

Из рисунка 17 видно, что композиты Fe_3O_4 -ОГ имеют более высокую «растворимость», чем Fe_3O_4 ; при повышении отношения $m_{\text{ОГ}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ «растворимость» Fe_3O_4 -ОГ заметно увеличивается; и лишь в интервале pH от 3,5–5,0 до 10 «растворимость» Fe_3O_4 и композитов Fe_3O_4 -УНМ постоянна.

4.6. Влияние концентрации церия на ёмкость композитов

Повышение концентрации церия в растворе при постоянном отношении массы сорбента и объема раствора (Т:Ж) приводит к значительному росту ёмкости сорбента.

¹¹ См. сноску 9.

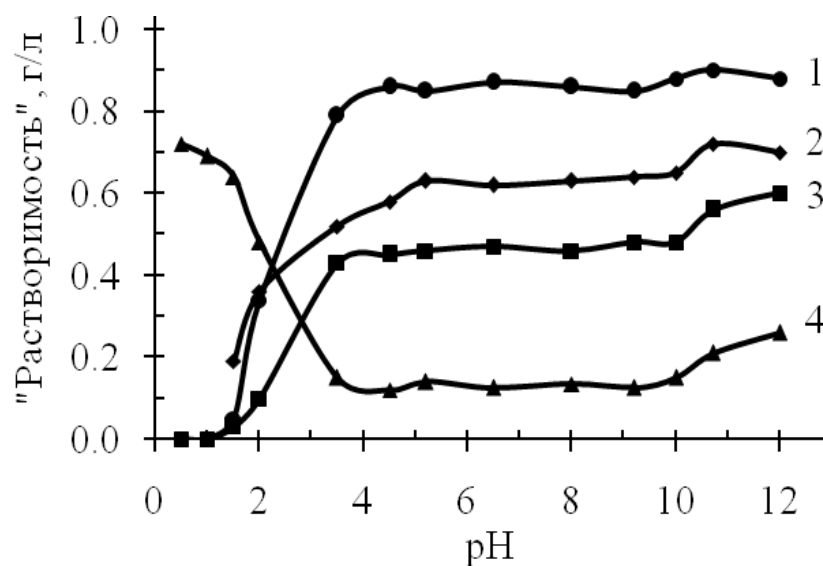


Рисунок 17. Зависимость «растворимости» $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OG-1}$ с массовым отношением $m_{\text{OG}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = 9:1$ (кривая 1), 1:1 (2), 3:7 (3), 0:1 (4) от величины pH

При этом, как видно из рисунка 18, ёмкости образцов композитов с ОГ-1 и ф-УНТ оказались практически одинаковыми.

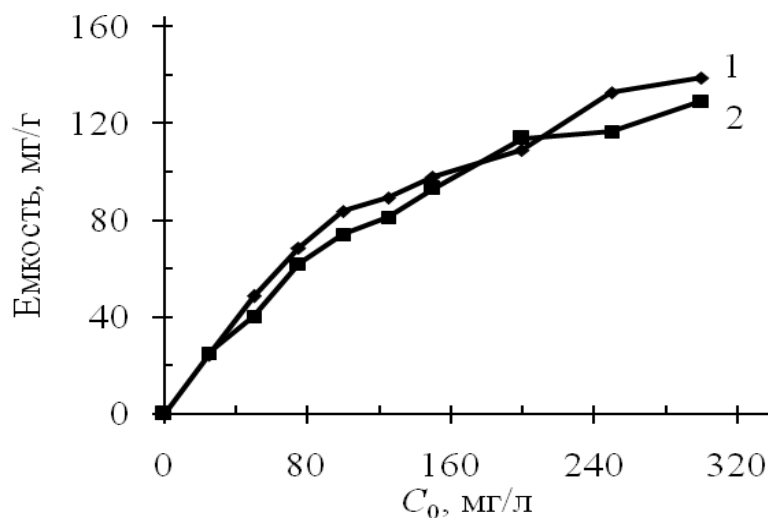


Рисунок 18. Зависимость равновесной ёмкости $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-OG-1}$ (кривая 1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ф-УНТ}$ (2) от исходной концентрации Се при pH 2,0, $t = 23,4^\circ\text{C}$ и отношении Т : Ж = 1:1 в растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Увеличение ёмкости может быть отчасти связано с изменением ионного состава соли Се в водном растворе.

4.7. Влияние величины pH на ёмкость композитов Fe₃O₄–УНМ

Равновесная ёмкость испытанных магнитных углеродных сорбентов оказалась сильно зависящей от кислотности раствора (рисунки 19 и 20).

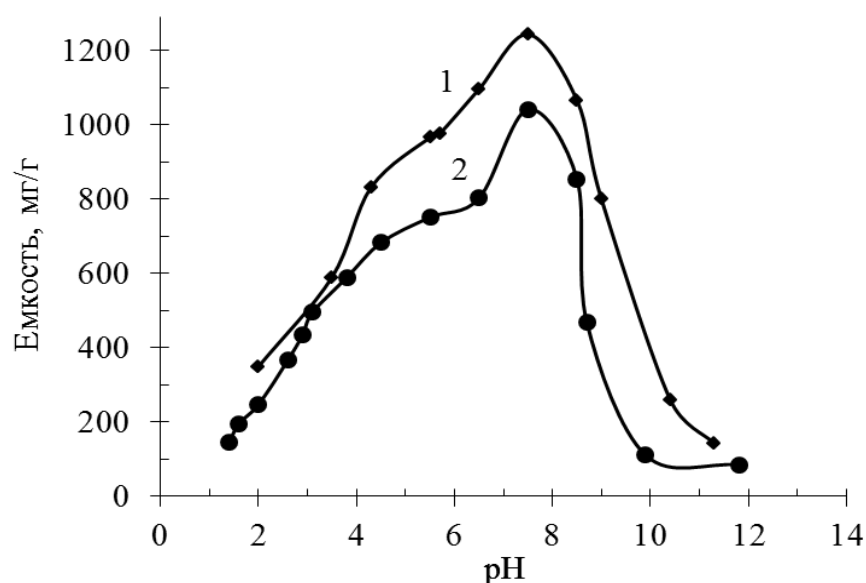


Рисунок 19. Зависимость равновесной ёмкости Fe₃O₄–ОГ-1 (кривая 1) и Fe₃O₄–ф-УНТ (2) от величины pH при $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $T : Ж = 1:1$ в растворе $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с исходной концентрацией Ce^{3+} 200 мг/л¹²

Это связано с тем, что с ростом величины pH меняется ионный состав раствора: $\text{Ln}^{3+} - \text{LnOH}^{2+} - \text{Ln}(\text{OH})_2^{+} - \text{Ln}(\text{OH})_3$ [45, 46], что приводит к сорбции разных ионов. Кроме того, определенное значение имеет изменение концентрации кислотных центров на поверхности ф-УНТ и ОГ в зависимости от величины pH [186].

¹² См. сноску 9.

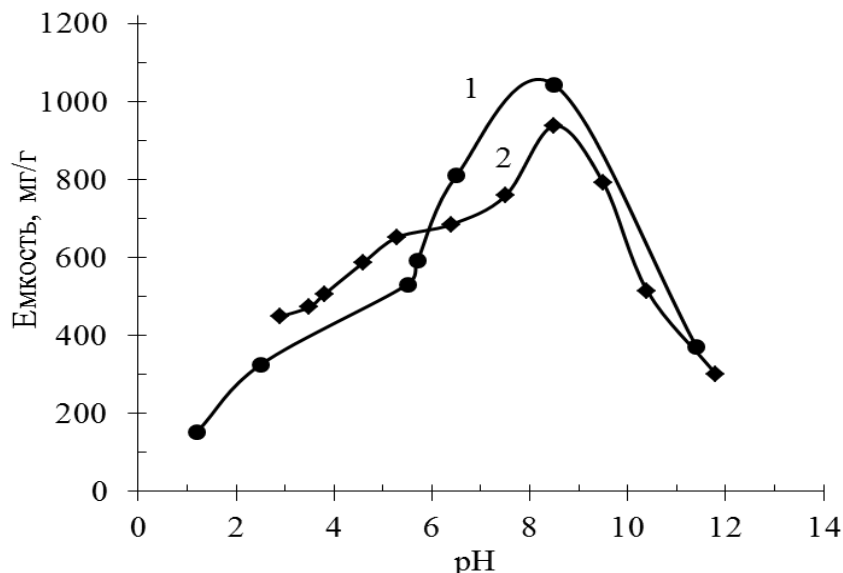


Рисунок 20. Зависимость равновесной ёмкости $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ОГ-1}$ (кривая 1) и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-ф-УНТ}$ (2) от величины pH при $t = 22^\circ\text{C}$ и $T : \text{Ж} = 1:1$ в растворе $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с исходной концентрацией La^{3+} 200 мг/л¹³

Резкое уменьшение ёмкости при pH около 8 в случае Ce^{3+} и при несколько большем значении pH в случае La^{3+} связано с тем, что происходит осаждение гидроксидов этих металлов. Как известно, величина pH начала осаждения $\text{Ln}(\text{OH})_3$ убывает в ряду $\text{La} - \text{Lu}$ [182].

Тем не менее можно констатировать, что испытанные образцы ОГ и ф-УНТ как сорбенты в условиях отсутствия осаждения гидроксидов проявляют довольно высокую ёмкость по отношению к ионам РЗЭ.

4.8. Десорбция РЗЭ из магнитного сорбента $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-УНМ}$

Для исследования возможности концентрирования РЗЭ была проведена десорбция раствором 2М HNO_3 .

Степень десорбции лантана и церия рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{дес}} = m_{\text{дес}}/m_{\text{сорб}} \cdot 100 \%,$$

где $m_{\text{сорб}}$ – масса Се или La, сорбированного на $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-УНМ}$, мг;

¹³ См. сноску 9.

$m_{\text{дес}}$ – масса Се или La в концентрате после десорбции, мг.

Для выбора оптимального объема раствора 2М HNO_3 осадок, полученный после центрифугирования, промывали HNO_3 , меняя объем кислоты от 5 до 50 мл. Результаты приведены в таблице 9.

Таблица 9. Зависимость степени десорбции от объема раствора 2М HNO_3 ¹⁴

V_{HNO_3} , мл	$R_{\text{дес}}(\text{Ce})$, %	$R_{\text{дес}}(\text{La})$, %
5	78	74
10	82	83
15	87	85
20	95	94
25	94	95
30	95	93
35	96	95
40	95	94

Из таблицы видно, что степень десорбции La и Се одинакова и при объеме раствора 2М HNO_3 20–25 мл составляет 94–95 %. При этом степень сжатия объема составила 12–15, а концентрация La и Се в конечном растворе – 2,47 и 2,30 г/л соответственно.

Ёмкость магнитного сорбента, содержащего углеродный наноматериал (ф-УНТ или ОГ с кислородсодержащими функциональными группами) и наночастицы Fe_3O_4 , определяется такими факторами, как массовое отношение $m_{\text{ОГ(ф-УНТ)}}:m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, концентрация Ce^{3+} и La^{3+} в исходном водном растворе, а также кислотность раствора.

Максимальная сорбционная ёмкость по Ce^{3+} и La^{3+} при pH 7,5 и 8,5 составила 1040 мг/г и 920 мг/г соответственно.

¹⁴ См. сноску 9.

Сорбция La^{3+} , а также Nd^{3+} на углеродном материале с высокой величиной удельной поверхности (до $1800 \text{ м}^2/\text{г}$) описана в статьях [182, 189]. Судя по приведенным в них микроснимкам, материал был получен аналогично описанному в работе [186], то есть пиролизом CH_4 на частицах MgO с последующим растворением MgO . Можно было ожидать, что такие сорбенты будут иметь высокую ёмкость. Однако она оказалась очень низкой – менее 1 мг/г . Большую разницу между этим и полученными в нашей статье значениями можно объяснить тем, что авторы [182, 189] не производили окисления исходного материала, что необходимо для создания на поверхности карбоксильных, гидроксильных и других кислородсодержащих групп, способных к ионному обмену. Кроме того, в статьях [182, 189] не учтено протекание гидролиза и осаждения гидроксидов La^{3+} и Nd^{3+} при высоких значениях pH.

Полученные нами результаты позволяют также заключить, что для создания магнитных углеродных сорбентов помимо заполнения УНТ магнитными наночастицами практический интерес представляет покрытие магнитных частиц углеродной (графеновой) оболочкой. Детальное исследование частиц Fe и Ni, покрытых C, предпринято, например, в одной из последних работ [190].

5. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛОНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ Na^+ И Ce^{3+} НА УГЛЕРОДНЫХ РУЛОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Электросорбция (ёмкостная деионизация) – безреагентный процесс извлечения ионов из разбавленных водных растворов на поляризованных электродах с целью очистки или концентрирования растворов, а в ряде случаев – разделения компонентов растворов [86, 191]. Процесс проводится в условиях отсутствия электролиза, то есть при значениях напряжения не выше $1,6\text{--}2,0 \text{ В}$. До концентрации солей $35\text{--}37 \text{ мМ}$ затраты энергии на электросорбцию ниже, чем на обратный осмос, поэтому процесс применяют преимущественно для слабokonцентрированных растворов электролитов.

Разработано несколько вариантов осуществления ёмкостной деионизации, большая часть которых предполагает использование плоских электродов, находящихся друг от друга на небольшом расстоянии или изолированных тонкими пористыми неэлектропроводными перегородками. Испытаны конструкции с потоком раствора вдоль электродов, с перекрёстным потоком вдоль и через пористые электроды, с потоком через отверстие в одном электроде и затем вдоль электродов и другие. Для ускорения процесса и повышения его эффективности плоские электроды покрывают тонкими катионо- и анионообменными мембранами толщиной от 20 до 200 мкм. Описано использование потоков электропроводных дисперсий сорбентов между электродами, применение проволочных электродов и ряд других вариантов.

Более эффективны устройства для деионизации из свёрнутых в рулон пар гибких электродов, разделённых тонкими проницаемыми неэлектропроводными перегородками. По данным американской фирмы *TDA Research, Inc.* такие электроды более компактны и имеют в четыре раза меньшее отношение поверхности к объёму, чем плоские. Конструкции электродов могут быть с подачей раствора сверху или снизу, по всему сечению электрода или с подачей в отдельный сегмент сечения (например, по центральной полости электрода и выводом через боковые поверхности).

Наиболее распространёнными материалами для электродов являются различные виды углерода: активированный уголь, аэрогель, мезопористый углерод, нефтяной кокс, полые углеродные волокна, углеродный войлок, в последние годы – углеродные нанотрубки, графены и др.

В работе использовали рулонные углеродные электроды на основе УНЧ (см. пункт 2.2.3). Для сборки вертикального цилиндрического модуля с направлением потока исходного раствора сверху вниз вдоль проницаемых электродов и через них использовали также листы стеклохолста размером 20×10 см; полимерную пористую плёнку толщиной 25 мкм и размером 25×15 см. Контакт с источником постоянного тока обеспечивали слоями углеродного холста производства

компании *Zoltek*. Оба электрода плотно накручивали на кварцевую трубку диаметром 2 см (верхняя часть трубки была плотно закрыта, чтобы раствор не протекал вдоль трубки, а только через электроды) и герметично закрывали полимерной плёнкой толщиной 0,5 мм. Общий диаметр сборки составлял 2,5 см, её общая длина сборки – 30 см.

Было испытано два варианта: модуль 2 отличался от модуля 1 отсутствием сепаратора из полимерной пленки (рисунок 21).

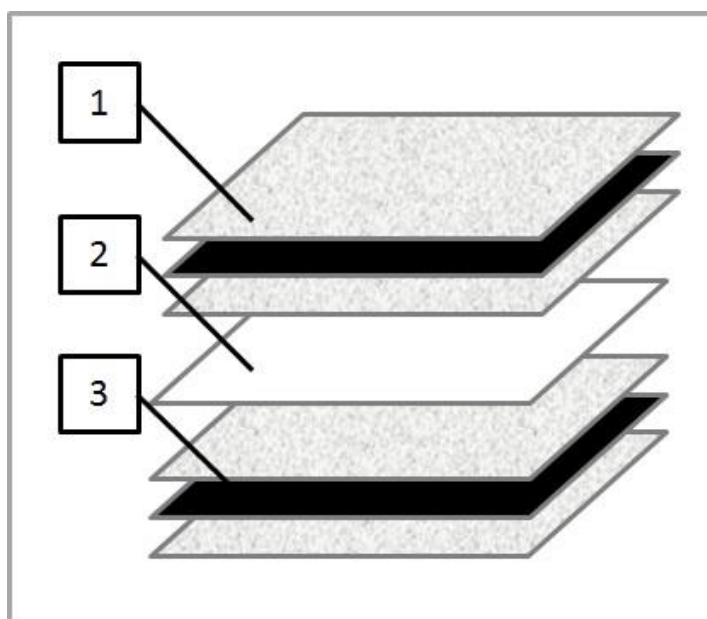


Рисунок 21. Сборка модуля – 1: 1 – листы стеклохолста размером примерно 20x10 см, 2– полимерная пористая инертная пленка *Separator Model* толщиной 25 мкм и размером 25×15 см, 3 – электроды с коллектором из ткани ЭЛУР-П

Собранные модули вертикально крепили на штативе, снабжая их приемником для сбора выходящего раствора и перистальтическим насосом *Elpan 372.C* для оборота этого раствора. Схема устройства колоночной электросорбции показана на рисунке 22.

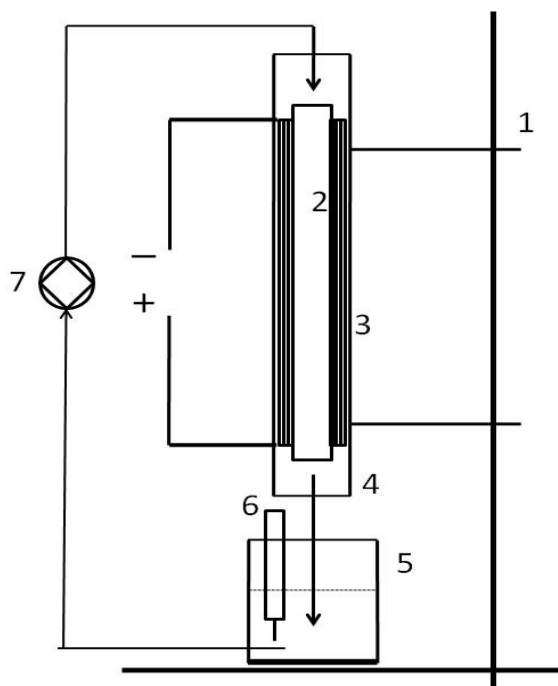


Рисунок 22. Схема колоночной электросорбции: 1 – штатив, 2 – кварцевая трубка, 3 – электроды, 4 – полимерная плёнка толщиной 0,5 мм, 5 – приёмник выходного раствора, 6 – анализатор *TDS-3*, 7 – перистальтический насос *Elpan 372*. C^{15}

Для изучения электросорбции в каждом эксперименте использовали 50 мл раствора NaCl и $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией Na^+ 230 мг/л и Ce^{3+} 360 мг/л. Электропроводность выходящего из модуля раствора измеряли с помощью анализатора *HM Digital TDS-3 Meter* (точность 2 %) каждые 5 мин. Для изменения напряжения в диапазоне меньше 2,0 В использовали конвертор, а измерения проводили с помощью вольтметра марки *Sinometr VC9802 A+*.

Для определения концентрации растворов использовали калибровочные графики (см. пункт 2.2.5). После каждого эксперимента модуль тщательно промывали дистиллированной водой.

¹⁵ Опубликовано в статье: Лыу Шон Тунг, Сиротин С.И., Раков Э.Г. Изучение колоночной электросорбции церия (III) электродами из углеродных материалов // XII Международный Конгресс молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2016 - UCChT». С. 49.

5.1. Исследование колоночной электросорбции иона Na^+ из раствора NaCl

Для отработки режима электросорбции использовали раствор сильного электролита – хлорида натрия. Эксперименты проводили при исходной концентрации Na^+ 230 мг/л, скорости подачи раствора сверху 1,5–4,0 мл/мин и напряжениях 0,65–1,95 В.

Результаты экспериментов на модуле 1, снабженном сепаратором, показаны на рисунке 23 и в таблице 10.

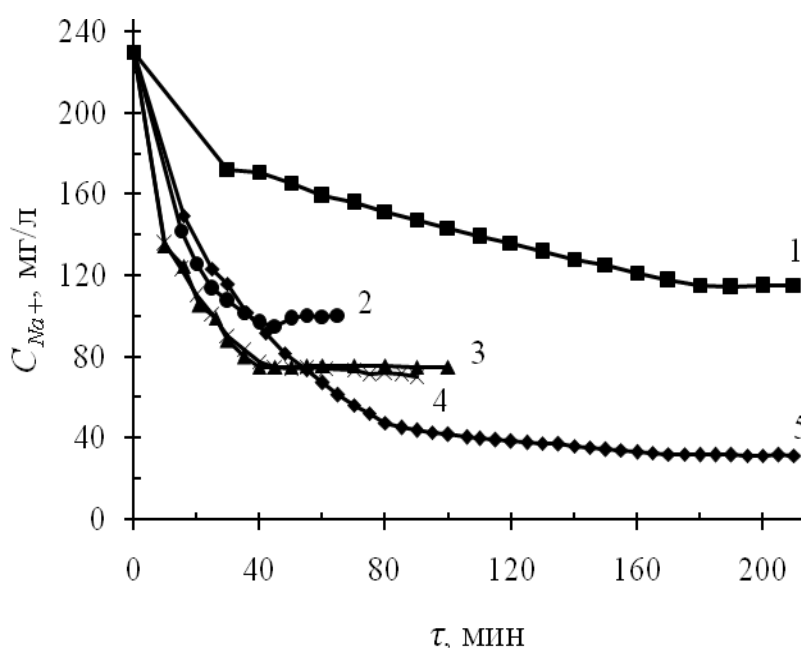


Рисунок 23. Зависимость концентрации Na^+ от времени электросорбции при напряжении 0,65 В (кривая 1), 1,95 В (2), 1,30 В (3), 1,75 В (4) и 1,15 В (5)

Как видно из представленных результатов, при напряжении 0,65 В концентрация раствора снижалась медленно и за 200 мин достигала лишь 115 мг/л. Повышение напряжения до 1,15 В приводило к значительному (до 31,5 мг/л) снижению концентрации за то же время. При напряжениях 1,30, 1,75 и 1,95 В скорость электросорбции оказалась несколько выше, чем при 1,15 В, однако конечная ёмкость была заметно ниже.

Таблица 10. Характеристики электросорбции Na^+ из раствора NaCl на модуле 1

U , В	Скорость протекания, мл/мин	E , мг/г	$\eta_{\text{макс}}$, %	Конечная концентрация иона Na^+ , мг/л	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
0,00	2,1 – 2,3	–	–	–	–
0,65	1,5 – 2,0	1,56	49,94	115,14	3,02
1,15	3,1 – 3,8	2,68	86,28	31,54	2,33
1,30	3,4 – 3,8	2,09	67,32	75,16	2,52
1,75	3,6 – 4,0	2,16	69,48	70,20	3,39
1,95	3,1 – 3,7	1,82	58,70	94,98	4,33

Представляется, что нами установлено наличие максимального насыщения электрода при определённом напряжении и снижении насыщения при повышении или понижении этого напряжения.

При напряжении 1,15 В, удельные затраты энергии на массу удаленного иона Na^+ имеют минимальное значение $2,33 \times 10^{-4}$ кВт·ч/г.

Отключение напряжения по окончании электросорбции вызывало десорбцию ионов и сначала быстрое, а затем медленное повышение их концентрации в циркулирующем через колонку растворе. Концентрация, сниженная при напряжении 1,75 В до 70 мг/л, при нулевом напряжении на электродах за 10 мин повысилась до 120 мг/л, но затем увеличивалась медленнее и приблизилась к исходной лишь через 400 мин (рисунок 24).

Электроды после отключения напряжения долгое время сохраняли заряд и медленно выделяли в раствор сорбированные ионы. На рисунке 25 показана зависимость остаточного напряжения на электродах от времени после отключения электрического тока. При подключении тока напряжение на электродах повышалось до 1,75 В за 60 мин, после отключения оно резко падало до 1,00 В и далее постепенно замедлялось до значения 0,25 В за 24 ч.

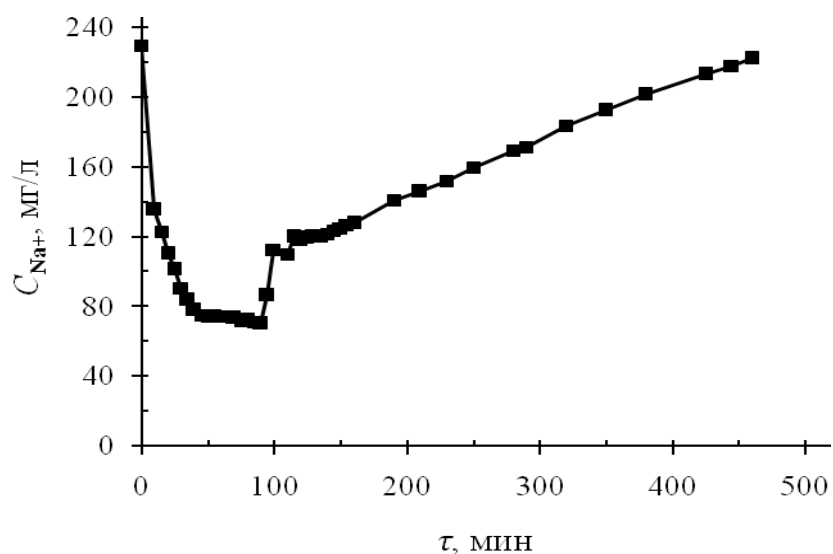


Рисунок 24. Изменение концентрации Na^+ в растворе NaCl, выходящем из модуля 1, при электросорбции (напряжение 1,75 В) и при десорбции (нулевое напряжение)

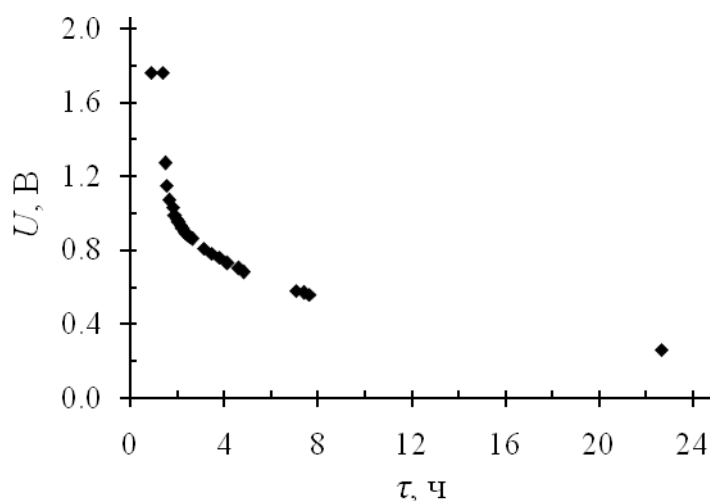


Рисунок 25. Изменение напряжения на электродах при отключении тока

Более эффективным путём концентрирования исходного раствора является переключение полярности электродов. Как видно из рисунка 26, десорбция ионов Na^+ протекает быстро.

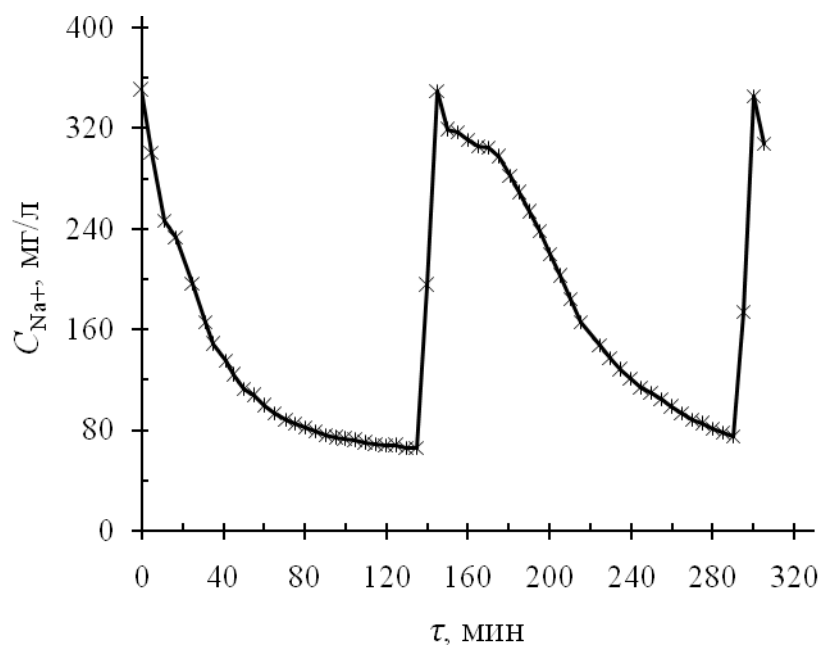


Рисунок 26. Электросорбция и десорбция ионов Na^+ на модуле 1 с исходной концентрацией иона Na^+ 350 мг/л при переключении напряжения от $-1,95$ до $+1,95$ В и скорости протекания раствора от 3,0 до 3,6 мл/мин

При переключении полярности насыщенных или частично насыщенных электродов и быстрой десорбции объём получаемого раствора может быть меньше объёма исходного раствора, использованного при сорбции. При этом концентрация десорбированного иона может быть больше, чем в исходном растворе. Так, десорбция в течение 10 мин позволяет снизить объём исходного раствора в 10 раз и увеличить концентрацию Na^+ до 2,3 г/л, что приводит к концентрированию иона в элюате.

Удельные затраты энергии при электросорбции составляют $6,18 \times 10^{-4}$ кВт·ч/г за 135 мин, а при десорбции – $0,46 \times 10^{-4}$ кВт·ч/г за 10 мин.

Характер электросорбции раствора NaCl при различных значениях напряжения на модуле 2 без сепаратора отличается от процесса при использовании модуля с сепаратором. Результаты экспериментов показаны на рисунке 27.

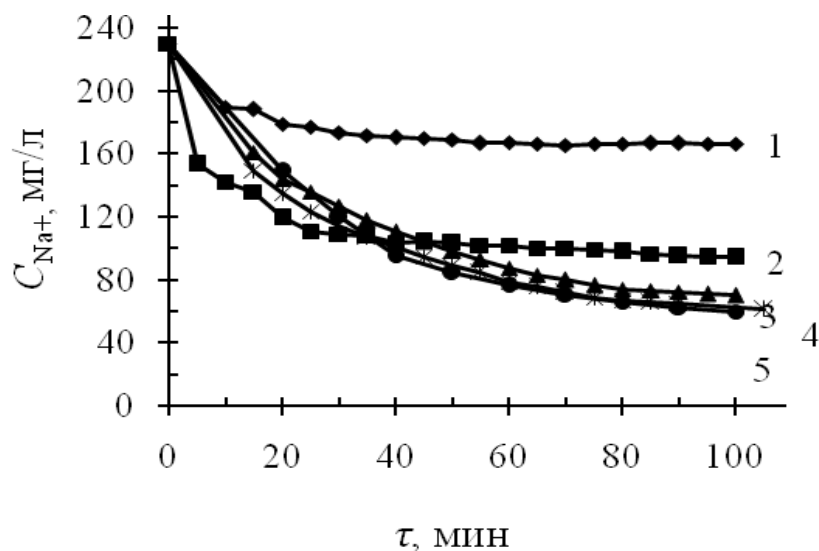


Рисунок 27. Зависимость концентрации иона Na^+ от времени электросорбции при напряжении 1,15 (кривая 1); 1,95 (2); 1,45 (3); 1,75 (4) и 1,30 В (5)

При сравнении модуля 1 и модуля 2 можно сделать вывод, что при использовании пленки сепаратора для электросорбции ёмкость по иону Na^+ заметно выше, чем без сепаратора, и достигается при меньших значениях напряжения (рисунок 28).

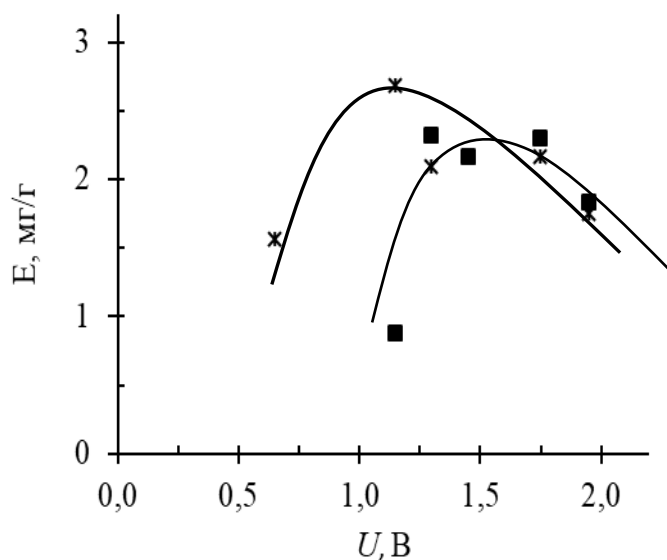


Рисунок 28. Зависимость конечной ёмкости по иону Na^+ от напряжения при электросорбции из раствора NaCl на модуле-1 (кривая 1) и модуле-2 (2)

Из таблицы 11 видно, что при напряжении 1,45 В удельные затраты энергии на массу удаленного иона Na^+ составляют минимальное значение $2,89 \times 10^{-4}$ кВт·ч/г.

Таблица 11. Характеристики электросорбции катиона Na^+ на модуле-2

U , В	Скорость протекания, мл/мин	E , мг/г	$\eta_{\text{макс}}$, %	Конечная концентрация иона Na^+ , мг/л	$w \times 10^4$, кВт·ч/г
0,00	—	—	—	—	—
1,15	5,0 – 5,4	0,87	28,10	165,37	5,72
1,30	4,2 – 4,6	2,32	74,79	57,97	2,89
1,45	3,8 – 4,8	2,09	69,48	70,20	3,46
1,75	3,2 – 3,8	2,30	73,91	59,96	3,88
1,95	3,6 – 4,0	1,83	58,99	94,32	4,65

При наличии сепаратора на кривой зависимости конечной ёмкости электрода по иону Na^+ от начального напряжения также имеется максимум, однако он несколько ниже максимума на кривой без сепаратора и смещён в сторону более высокого напряжения.

На рисунке 29 показаны результаты экспериментов при проведении трех циклов электросорбции и десорбции иона Na^+ . Удельные затраты энергии в цикле 1, 2, 3 составляют соответственно $7,65 \times 10^{-4}$, $7,29 \times 10^{-4}$ и $7,34 \times 10^{-4}$ кВт·ч/г.

Электросорбция и десорбция иона Na^+ из раствора NaCl на модуле 2 при напряжении от $-1,3$ до $+1,3$ В представлены на рисунке 30.

Полученные результаты позволяют заключить:

1. Изучение электросорбции Na^+ из раствора NaCl с исходной концентрацией 230 мг/л на модуле 1 с пористым сепаратором показало, что при напряжении 1,15 В, за 180 мин достигается максимальная ёмкость, равная 2,68 мг/г, а концентрация иона Na^+ снижается до 31,5 мг/л (в 7,3 раз).

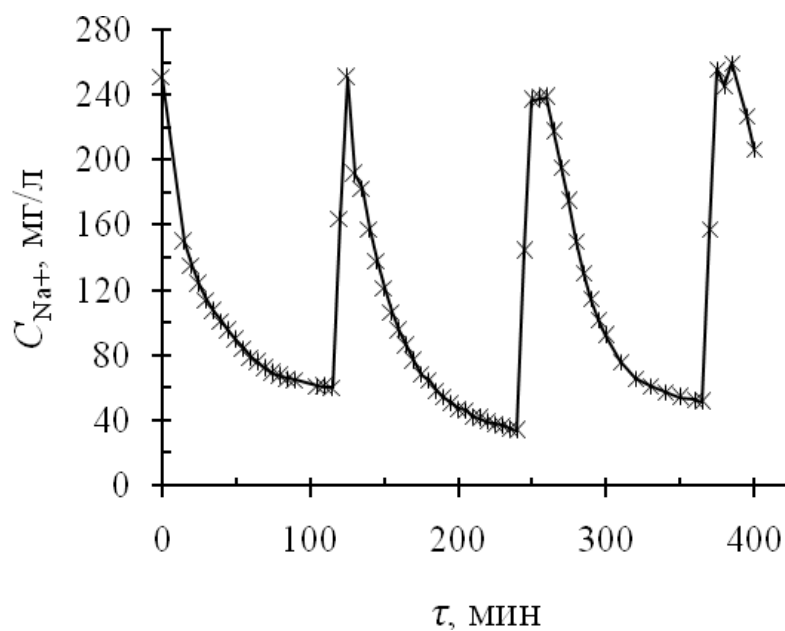


Рисунок 29. Электросорбция и десорбция иона Na^+ с исходной концентрацией 250 мг/л на модуле 2 при переключении напряжения от $-1,75$ В до $+1,75$ В и скорости протекания раствора от 3,2 до 3,8 мл/мин.

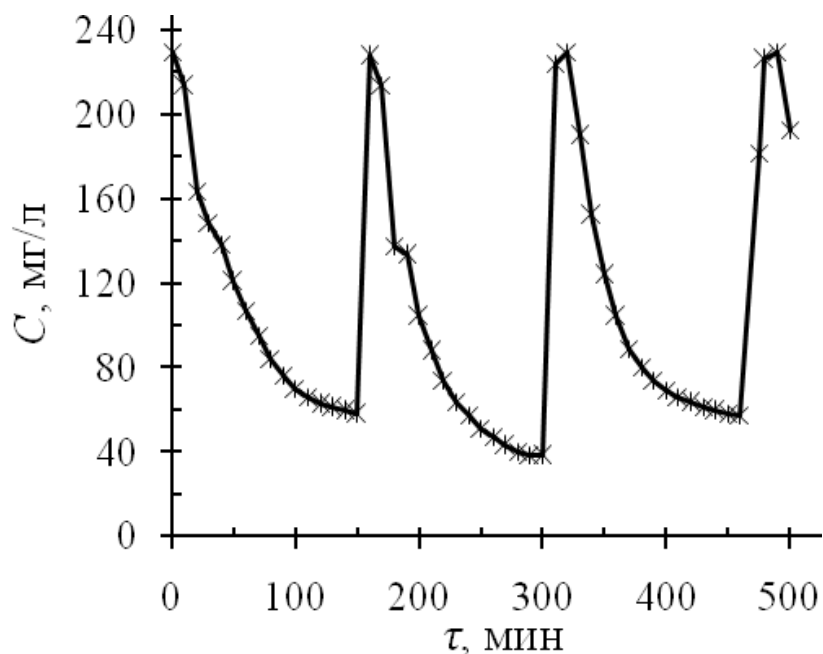


Рисунок 30. Электросорбция и десорбция иона Na^+ из раствора NaCl на модуле 2 при напряжении от $-1,3$ до $+1,3$ В, скорости протекания от 4,2 до 4,6 мл/мин и переключении полярности электродов при десорбции

2. При отключении тока на модуле 1 напряжение на заряженных электродах убывает медленно, а десорбция протекает в течение 350–400 мин.

3. Изучение электросорбции Na^+ из раствора NaCl с исходной концентрацией 230 мг/л на модуле 2 без сепаратора показало, что при напряжении 1,30 В за 150 мин достигается максимальная ёмкость, равная 2,32 мг/г, а концентрация Na^+ снижается до 58,0 мг/л (в 4,0 раз).

4. При перемене знака напряжения ($\pm 1,3$ В) на модуле 2 без сепаратора десорбция протекает очень быстро (за 5 мин) и позволяет достигать степени сжатия объема исходного раствора до 22,4, а конечную концентрацию в элюате повысить по сравнению с исходной до 5,16 г/л.

5. На модуле 1 с сепаратором десорбция протекает за 10 мин и позволяет достичь степени сжатия объема исходного раствора до 10 и увеличить величину конечной концентрации до 2,32 г/л.

5.2. Исследование колоночной электросорбции иона Ce^{3+} из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$

Для изучения электросорбции иона Ce^{3+} через колонку пропускали раствор $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (исходная концентрация по Се – 360 мг/л) со скоростью 5 мл/мин.

Результаты зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 1 показаны на рисунке 31. Из рисунка 31 видно, что в отсутствие напряжения ионообменная и физическая сорбция не протекают. При напряжении 1,0 В концентрация иона Ce^{3+} уменьшается от 360 мг/л до 303 мг/л (показано на кривой 2) за 45 мин, что соответствует объему пропущенного раствора 225 мл; далее концентрация увеличивается до исходного значения за 190 мин протекания раствора объемом 952 мл. При напряжении 1,2 В концентрация раствора уменьшилась до 282 мг/л (показано на кривой 3) за 20 мин при объеме пропущенного раствора 100 мл, а при напряжении 1,5 В концентрация уменьшилась от исходной до 280 мг/л (показано на кривой 4).

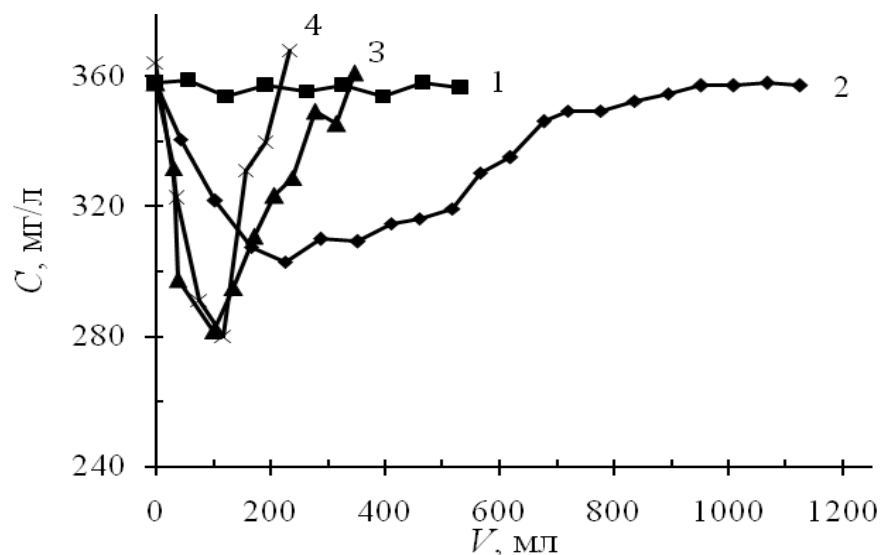


Рисунок 31. Зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 1 при напряжении 0 (кривая 1), 1,0 (2), 1,2 (3) и 1,5 В (4)

Видно, что при повышении напряжения скорость электросорбции увеличивается.

Результаты зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 2 показаны на рисунке 32.

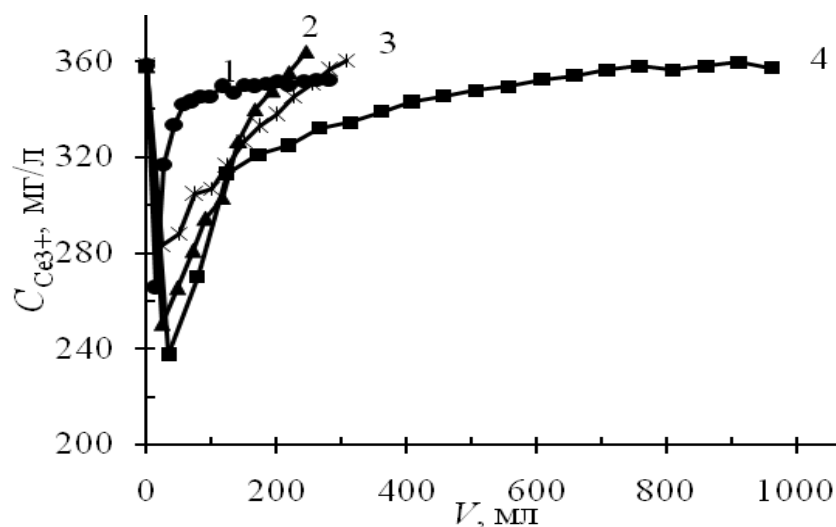


Рисунок 32. Зависимости концентрации иона Ce^{3+} от объема пропущенного раствора через электроды при электросорбции на модуле 2. Напряжение: 0,65 (кривая 1), 1,75 (2), 1,30 (3) и 1,00 В (4)

Из рисунка 32 видно, что при напряжениях 0,65, 1,00, 1,30 и 1,75 В концентрация Ce^{3+} уменьшается соответственно до 265, 237, 283, 250 мг/л за 5 мин. При переключении тока она увеличивается и достигает исходной.

Наибольшее снижение концентрации и, следовательно, максимальная ёмкость электрода достигаются при напряжении.

Зависимость ёмкости от времени пропускания раствора представлена на рисунке 33.

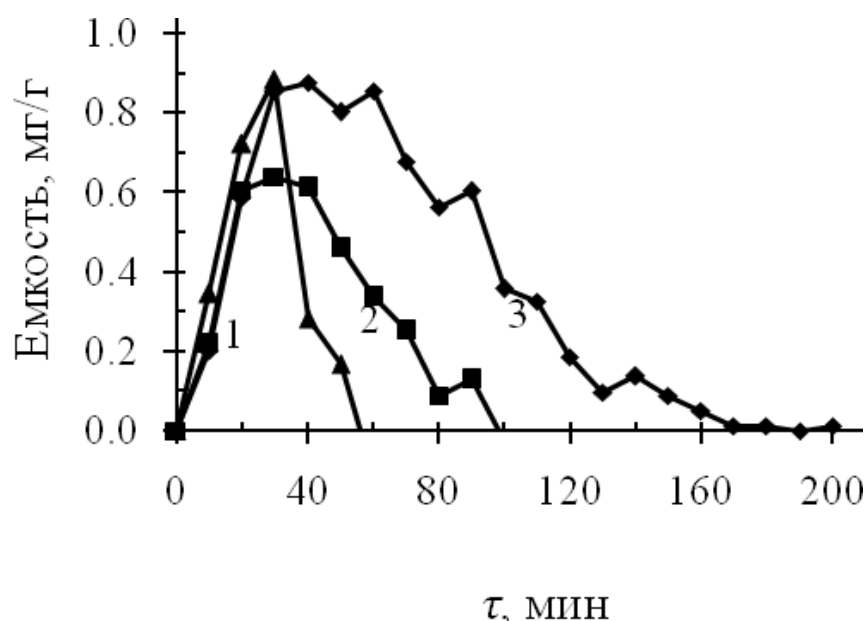


Рисунок 33. Зависимость ёмкости от времени при электросорбции на модуле 1. Напряжение: 1,5 (кривая 1), 1,2 (2) и 1,0 В (3)

Из рисунка 33 видно, что ёмкость электросорбции зависит от напряжения: при напряжении 1,0 В она выше, чем при значениях напряжения 1,2 и 1,5. Ёмкость электросорбции иона Ce^{3+} на модулях 1 и 2 представлена в таблице 12.

Из рисунка 34 видно, что на модуле 2 (без полимерного сепаратора) концентрация иона Ce^{3+} снизилась до 235 мг/л за 10 минут (кривая 1), на модуле 1 с электродами, разделёнными сепаратором, концентрация иона Ce^{3+} уменьшилась до 303 мг/л за 40 минут (кривая 2).

Таблица 12. Зависимость ёмкости электросорбции иона Ce^{3+} при разных напряжениях

U , В	E , мг / г	
	Модуль 1	Модуль 2
0,00	0,00	0,00
0,62	2,56	0,79
1,00	7,30	5,27
1,20	3,34	-
1,30	-	1,74
1,50	2,39	-
1,75	-	1,94

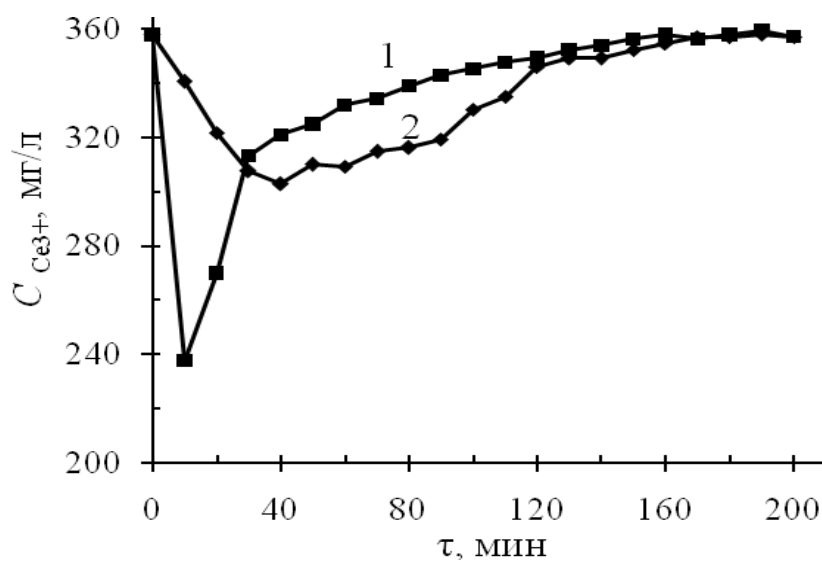


Рисунок 34. Зависимость концентрации Ce^{3+} от времени при электросорбции на модуле 2 (кривая 1) и модуле 1 (2) при напряжении 1,0 В

Таким образом, на модуле 2 электросорбция проходит быстрее, чем на модуле 1 с сепаратором, но также быстро концентрация раствора возвращается к исходной. В первые 30 мин ёмкость по иону Ce^{3+} на модуле 1 больше, чем на модуле 2, затем она становится меньше (рисунок 35).

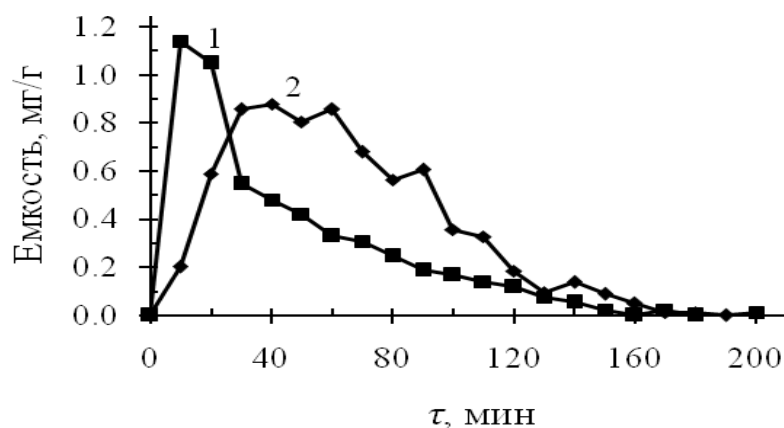


Рисунок 35. Зависимость ёмкости от времени при электросорбции иона Ce^{3+} на модуле 1 (кривая 1) и модуле 2 (2)

Ce^{3+} с помощью перистальтического насоса *Elpan 372.C* на модуле 1 пропускали 50 мл раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ с исходной концентрацией по Ce 568,5 мг/л. На рисунке 36 показаны результаты, полученные при проведении нескольких циклов электросорбции–десорбции, и показано, что при потенциале 1,4 В и скорости протекания 3 мл/мин за 150 мин максимальная ёмкость по иону Ce^{3+} составила 5,73 мг/г, а концентрация раствора уменьшилась до 114,8 мг/л.

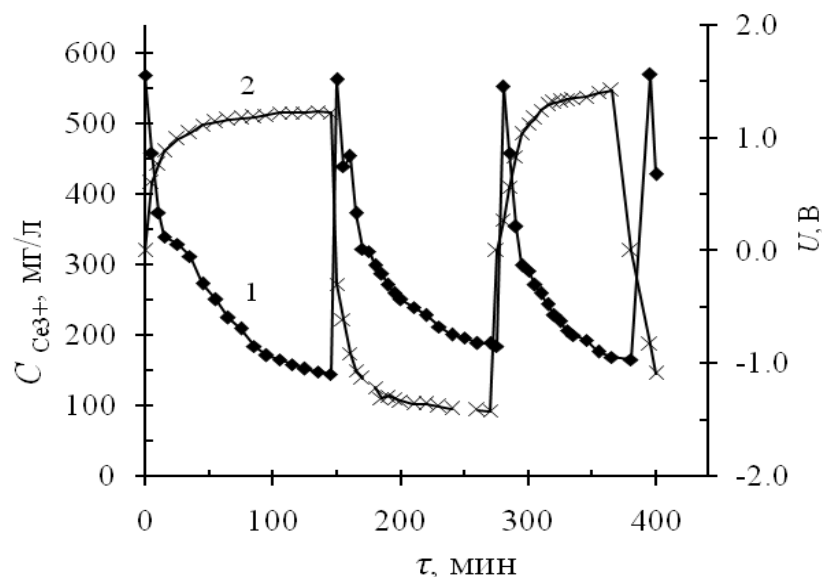


Рисунок 36. Электросорбция и десорбция раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ при переключении напряжения от -1,4 до + 1,4 В, температуре 23°C и скорости пропускания раствора 3 мл/мин. Кривая 1 – зависимость концентрации раствора от времени; кривая 2 – зависимость напряжения от времени

Эффективность удаления соли составила 74,5 %. При перемене полярности ($U = \pm 1,4\text{В}$) десорбция протекала очень быстро (за 5 мин), что позволяет достигнуть степени концентрирования 24,8 и величины конечной концентрации в элюате 1,41 г/л при общих затратах энергии в цикле очистки $3,3 \times 10^{-3}$ кВт · ч/г иона Се.

Полученные результаты позволяют заключить:

1. Изучение электросорбции иона Ce^{3+} из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (исходная концентрация по Се – 360 мг/л) со скоростью 5 мл/мин на модуле 1 с пористым сепаратором показало, что при повышении напряжения скорость электросорбции увеличивается, однако на модуле 2 она достигается при напряжении 1,0 В. И при переключении тока концентрация Ce^{3+} увеличивается и достигает исходной.
2. Ёмкость электросорбции иона Ce^{3+} на модуле 1 и 2 зависит от напряжения, и достигает максимальной при напряжении 1,0 В, соответственно 7,30 и 5,27 мг/г.
3. Изучение электросорбции и десорбции иона Ce^{3+} с исходной концентрацией по Се 568,5 мг/л на модуле 1 показало, что при потенциале 1,4 В и скорости протекания 3 мл/мин, за 150 мин максимальная ёмкость составила 5,73 мг/г, эффективность удаления соли составила 74,5 %. При перемене полярности ($U = \pm 1,4\text{В}$) десорбция протекала быстро (за 5 мин). Степень концентрирования иона Ce^{3+} составила 24,8 и конечная концентрация в элюате 1,41 г/л при общих затратах энергии в цикле очистки $3,3 \times 10^{-3}$ кВт·ч/г иона Се.

5.3. Исследование электросорбции технологического раствора на модуле–1 (с сепаратором)

Для изучения электросорбции при комнатной температуре через колонку пропускали 50 мл технологического раствора и перистальтическим насосом *Elpan372.C* для оборота этого раствора со скоростью 2,5 мл/мин и при напряжении 1,50 В. Результаты эксперимента показаны в таблице 13.

Для определения концентрации исходного раствора и раствора после электросорбции использовали масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой *iCAP-Qc* фирмы *Thermo Fisher Scientific* (см. пункт 2.2.4).

Таблица 13. Состав технологического раствора до и после при электросорбции

Элемент	ПО*, мг/г	Концентрация ионов в исходном растворе, мг/л	Концентрация ионов после электросорбции, 60 мин, мг/л	η , %
1	2	3	4	5
Cu	4,38	$5,43 \cdot 10^3$	$5,37 \cdot 10^3$	1,1
Li	$2,90 \cdot 10^{-3}$	1,32	1,35	-
Be	$2,95 \cdot 10^{-3}$	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$	1,85
B	$3,36 \cdot 10^{-1}$	3,12	3,39	-
Na	$3,78 \cdot 10^{-1}$	$5,79 \cdot 10^2$	$5,88 \cdot 10^2$	-
Mg	$8,58 \cdot 10^{-2}$	$1,25 \cdot 10^3$	$1,27 \cdot 10^3$	-
Al	$9,63 \cdot 10^{-2}$	$2,75 \cdot 10^3$	$2,81 \cdot 10^3$	-
K	$6,85 \cdot 10^{-1}$	$2,14 \cdot 10^2$	$2,17 \cdot 10^2$	-
Ca	$5,57 \cdot 10^{-1}$	$1,39 \cdot 10^2$	$2,79 \cdot 10^2$	-
Sc	$2,68 \cdot 10^{-2}$	1,31	1,16	11,45
Ti	$2,05 \cdot 10^{-1}$	$6,57 \cdot 10^1$	$6,33 \cdot 10^1$	3,65
Cr	$2,17 \cdot 10^{-2}$	7,98	8,09	-
Mn	$1,04 \cdot 10^{-2}$	$3,68 \cdot 10^1$	$3,72 \cdot 10^1$	-
Fe	$5,27 \cdot 10^{-1}$	$3,07 \cdot 10^3$	$2,98 \cdot 10^3$	2,93
Co	$4,09 \cdot 10^{-3}$	$8,82 \cdot 10^{-1}$	$8,87 \cdot 10^{-1}$	-
Ni	$3,18 \cdot 10^{-2}$	3,56	4,47	-
Zn	$4,66 \cdot 10^{-1}$	6,51	5,94	8,76
Ga	$1,13 \cdot 10^{-2}$	1,90	2,25	-
As	$2,30 \cdot 10^{-2}$	$3,23 \cdot 10^{-1}$	$2,45 \cdot 10^{-1}$	24,15

Продолжение таблицы 13.

1	2	3	4	5
Se	$9,90 \cdot 10^{-2}$	$7,30 \cdot 10^{-1}$	$7,00 \cdot 10^{-1}$	4,29
Rb	$1,74 \cdot 10^{-2}$	$3,32 \cdot 10^{-1}$	$3,37 \cdot 10^{-1}$	-
Sr	$5,49 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-1}$	$2,12 \cdot 10^{-1}$	-
Y	$7,68 \cdot 10^{-3}$	6,35	7,16	-
Zr	$4,80 \cdot 10^{-1}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	4,83	56,09
Nb	$5,88 \cdot 10^{-3}$	< ПО	< ПО	-
Mo	$5,90 \cdot 10^{-2}$	< ПО	< ПО	-
Ru	$8,30 \cdot 10^{-4}$	< ПО	< ПО	-
Rh	$4,20 \cdot 10^{-4}$	< ПО	< ПО	-
Pd	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-3}$	77,35
Ag	$1,71 \cdot 10^{-2}$	1,22	$3,29 \cdot 10^{-1}$	73,03
Cd	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$	9,60
In	$4,61 \cdot 10^{-3}$	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	-
Sn	$3,48 \cdot 10^{-2}$	$4,03 \cdot 10^{-1}$	$2,05 \cdot 10^{-1}$	49,13
Sb	$1,31 \cdot 10^{-2}$	$3,87 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$	46,25
Te	$7,01 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-1}$	$1,31 \cdot 10^{-1}$	30,69
Cs	$3,13 \cdot 10^{-3}$	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	-
Ba	$5,25 \cdot 10^{-2}$	4,78	4,77	0,21
La	$4,83 \cdot 10^{-3}$	4,85	$1,55 \cdot 10^{-1}$	-
Ce	$2,32 \cdot 10^{-2}$	9,55	$3,08 \cdot 10^{-1}$	-
Pr	$2,67 \cdot 10^{-3}$	1,15	1,28	-
Nd	$3,33 \cdot 10^{-3}$	3,69	3,62	1,90
Sm	$5,80 \cdot 10^{-3}$	$7,02 \cdot 10^{-1}$	$6,87 \cdot 10^{-1}$	2,14

Продолжение таблицы 13.

1	2	3	4	5
Eu	$5,42 \cdot 10^{-3}$	$1,77 \cdot 10^{-1}$		-
Gd	$6,61 \cdot 10^{-3}$	$8,00 \cdot 10^{-1}$	1,04	-
Tb	$3,07 \cdot 10^{-3}$	$1,34 \cdot 10^{-1}$	$1,44 \cdot 10^{-1}$	-
Dy	$2,63 \cdot 10^{-2}$	$9,11 \cdot 10^{-1}$	$8,80 \cdot 10^{-1}$	3,40
Ho	$3,23 \cdot 10^{-3}$	$2,25 \cdot 10^{-1}$	$2,38 \cdot 10^{-1}$	-
Er	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$8,06 \cdot 10^{-1}$	$8,04 \cdot 10^{-1}$	0,25
Tm	$3,27 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-1}$	$1,45 \cdot 10^{-1}$	-
Yb	$3,74 \cdot 10^{-3}$	1,12	1,13	-
Lu	$3,19 \cdot 10^{-3}$	$2,31 \cdot 10^{-1}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$	0,43
Hf	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,35 \cdot 10^{-1}$	$7,50 \cdot 10^{-2}$	44,44
Ta	$1,54 \cdot 10^{-2}$	< ПО	< ПО	-
W	$1,57 \cdot 10^{-2}$	< ПО	< ПО	-
Re	$2,67 \cdot 10^{-3}$	< ПО	< ПО	-
Os	$3,00 \cdot 10^{-3}$	< ПО	< ПО	-
Ir	$1,20 \cdot 10^{-3}$	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	30,39
Pt	$8,21 \cdot 10^{-4}$	$4,42 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	29,19
Au	$4,61 \cdot 10^{-2}$	4,25	$9,78 \cdot 10^{-2}$	97,70
Tl	$2,80 \cdot 10^{-3}$	< ПО	< ПО	-
Pb	$8,24 \cdot 10^{-3}$	1,32	$1,33 \cdot 10^{-1}$	89,92
Bi	$4,25 \cdot 10^{-3}$	$4,16 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-1}$	74,04
Th	$1,89 \cdot 10^{-2}$	2,01	$8,07 \cdot 10^{-1}$	59,85
U	$1,03 \cdot 10^{-2}$	1,48	$2,15 \cdot 10^{-1}$	85,47

Примечание: *ПО – предел обнаружения, мг/г.

Полученные результаты позволяют заключить:

1. При электросорбции элементы, которые в порядке убывания начальной концентрации (тысячи и сотни мг/л) не подвергаются или почти не подвергаются электросорбции, остаются в конечном растворе. В связи с этим удаётся в получаемом концентрате освободиться от большей части этих элементов (таблица 14).

Таблица 14. Результат электросорбции элементов в порядке убывания начальной концентрации (тысячи и сотни мг/л).

Элемент	Исходная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
Cu	5430	5370	1,10
Fe	3070	2980	2,93
Al	2750	2810	-
Mg	1250	1270	-
Na	579	588	0
K	214	217	0
Ca	139	279	-

2. Из элементов в порядке убывания начальной концентрации (десятки и единицы мг/л) хорошо извлекаются Au, U, и Pb, несколько хуже – Ag, Zr и Th. При сжатии раствора в пять раз концентрация циркония вырастет до ~30 г/л. При довольно высоких концентрациях этих элементов в исходном сложном по составу растворе их можно будет концентрировать электросорбцией и извлекать, например, экстракцией или осаждением после электродесорбции (таблица 15).
3. Изучение электросорбции элементов в порядке убывания начальной концентрации (десятые доли мг/л) показало, что хорошо извлекается Bi, несколько хуже Sn, Hf, Te и As. Все эти элементы, как можно предполагать, находятся в анионной форме (таблица 16).

Таблица 15. Результаты по электросорбции элементов в порядке убывания начальной концентрации (десятки и единицы мг/л).

Элемент	Исходная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
Ti	65,7	63,3	1,04
Mn	36,8	37,2	0
Sr	20,4	21,2	0
Zr	11,0	4,83	56,1
Ce	9,55	30,8	-
Cr	7,98	8,09	0
Zn	6,51	5,94	8,76
Y	6,35	7,16	-
La	4,85	15,5	-
Ba	4,78	4,77	0
Au	4,25	0,0978	97,7
Nd	3,69	3,62	1,02
Ni	3,56	4,47	-
B	3,12	3,39	-
Th	2,01	0,807	59,9
Ga	1,90	2,25	-
U	1,48	0,215	85,5
Li	1,32	1,35	0
Pb	1,32	0,133	89,9
Sc	1,31	1,16	1,15
Ag	1,22	0,329	73,0
Pr	1,15	1,28	-
Yb	1,12	1,13	0

Таблица 16. Результаты электросорбции элементов в порядке убывания начальной концентрации (десятые доли мг/л).

Элемент	Исходная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
Tb	0,134	0,144	-
Hf	0,135	0,025	44,4
Tm	0,144	0,145	0
Eu	0,177	0,245	-
Te	0,189	0,131	30,7
Ho	0,225	0,238	-
Lu	0,231	0,230	0
As	0,323	0,245	24,2
Rb	0,332	0,337	0
Sn	0,403	0,205	49,1
Bi	0,416	0,108	74,0
Sm	0,702	0,687	2,14
Se	0,730	0,700	4,29
Gd	0,800	1,04	-
Er	0,806	0,804	0
Co	0,882	0,887	0
Dy	0,911	0,880	3,40

4. При электросорбции элементов в порядке убывания начальной концентрации (сотые доли и тысячные доли мг/л) высокую степень извлечения показывает Pd, значительно меньшую – Sb, Ir и Pt. Но концентрации этих элементов в исходном растворе очень низкие.

Присутствующие в очень малых концентрациях Ir и Pt извлекаются на 30 %. При низких концентрациях этих элементов это может не иметь практического значения, даже если степень уменьшения объёма десорбированного раствора по сравнению с исходным раствором будет большой (таблица 17).

Таблица 17. Результат электросорбции элементов в порядке убывания начальной концентрации (сотые доли и тысячные доли мг/л)

Элемент	Исходная концентрация, мг/л	Конечная концентрация, мг/л	Степень извлечения, %
Pd	$1,47 \cdot 10^{-2}$	$0,333 \cdot 10^{-2}$	77,7
In	$1,63 \cdot 10^{-2}$	$1,68 \cdot 10^{-2}$	0
Cs	$2,24 \cdot 10^{-2}$	$2,42 \cdot 10^{-2}$	-
Cd	$3,23 \cdot 10^{-2}$	$2,92 \cdot 10^{-2}$	9,6
Be	$3,25 \cdot 10^{-2}$	$3,19 \cdot 10^{-2}$	0
Sb	$3,87 \cdot 10^{-2}$	$2,08 \cdot 10^{-2}$	46,3
Ir	$2,04 \cdot 10^{-3}$	$1,42 \cdot 10^{-3}$	30,4
Pt	$4,42 \cdot 10^{-3}$	$3,13 \cdot 10^{-3}$	29,2

Поскольку объём и состав десорбирующего раствора неизвестны, определить распределение элементов в получаемом концентрате невозможно. Однако при подборе раствора для десорбции можно сконцентрировать часть или все сорбированные элементы.

6. ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛОНОЧНОЙ ЭЛЕКТРОСОРБЦИИ РАЗНЫХ ИОНОВ НА РУЛОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ С АКТИВИРОВАННЫМ УГЛЁМ УЕС-8В

Целью раздела работы явилось исследование простейшей конструкции проточного рулонного электрода из углеродных наноматериалов для электросорбции и десорбции растворов солей.

В работе использовали рулонные электроды на основе углеродных наноматериалов. Сборка и схема устройства колоночной электросорбции аналогичны приведенным в главе 5.

Для изучения электросорбции в каждом эксперименте использовали растворы солей. Электропроводность выходящего из модуля раствора измеряли с помощью анализатора *HM Digital TDS-3 Meter* (точность 2 %) каждые 5 мин. Для изменения напряжения в диапазоне меньше 2,0 В использовали конвертор, измерения напряжения производили с помощью вольтметра марки *Sinometr VC9802A+*. Определение концентрации ионов в водных растворах солей проводили по калибровочным графикам, приведенным в главе 2.2.4.

На электросорбцию и десорбцию влияет большое число факторов, помимо свойств электрода (пористость, электропроводность, толщина и др.), – величина напряжения, концентрация и состав соли.

6.1. Влияние напряжения на электросорбцию и десорбцию

Для изучения влияния напряжения при электросорбции с помощью перистальтического насоса *Elpan 372.C* со скоростью 10 мл/мин пропускали раствор NiSO_4 с концентрацией 3,0 ммоль/л (концентрация по Ni^{2+} – 176 мг/л). Всего было использовано 50 мл раствора, который оборачивали. После 60 мин пропускания раствора электроды отключали от питания, замыкали и проводили десорбцию при той же скорости подачи раствора, наблюдая повышение концентрации выходящего раствора. Результаты эксперимента показаны на рисунке 37.

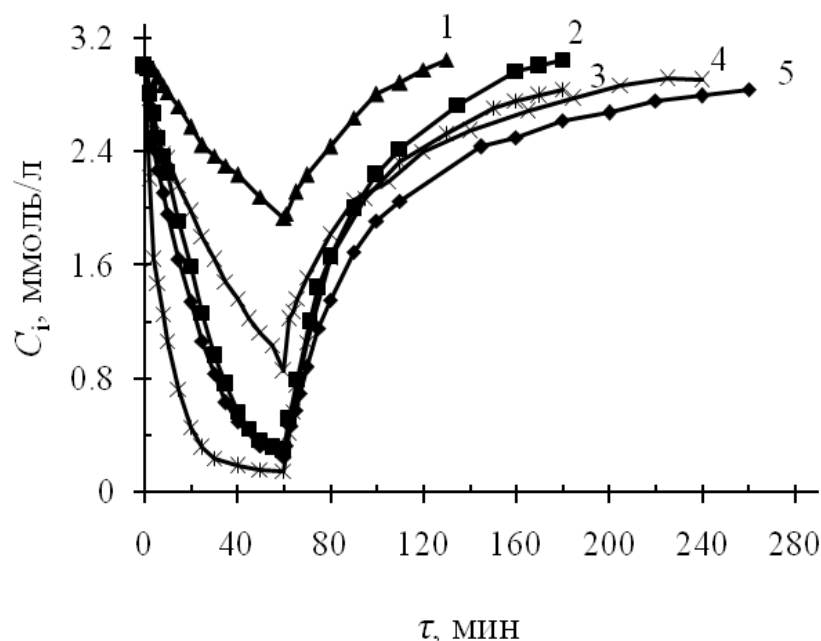


Рисунок 37. Зависимость концентрации раствора от времени при электросорбции с напряжением 0,8 (кривая 1), 1,7 (2), 2,0 (3), 1,0 (4) и 1,5 В (5) и десорбции методом замыкания электродов

Как видно из представленных на рисунке 37 результатов, скорость электросорбции зависит от начального напряжения и повышается с его ростом. При низком напряжении (0,8 и 1,0 В) концентрация раствора снижалась медленно, что не позволяло достичь равновесия за 60 мин. Повышение напряжения до 1,5, 1,7 и 2,0 В приводило к значительному (до 0,15 ммоль/л) снижению концентрации за то же время. При этих напряжениях удавалось достичь состояния, близкого к равновесию.

После 60 мин электросорбции была проведена десорбция путем короткого замыкания электродов. Видно, что чем больше было начальное напряжение на электродах, тем медленнее происходило возвращение концентрации раствора к начальному значению. При напряжении 0,8 В – до 3,0 ммоль/л за 130 мин, при напряжении 2,0 В – до 2,84 ммоль/л за 180 мин.

Зависимость напряжения между электродами при электросорбции и десорбции показана на рисунке 38.

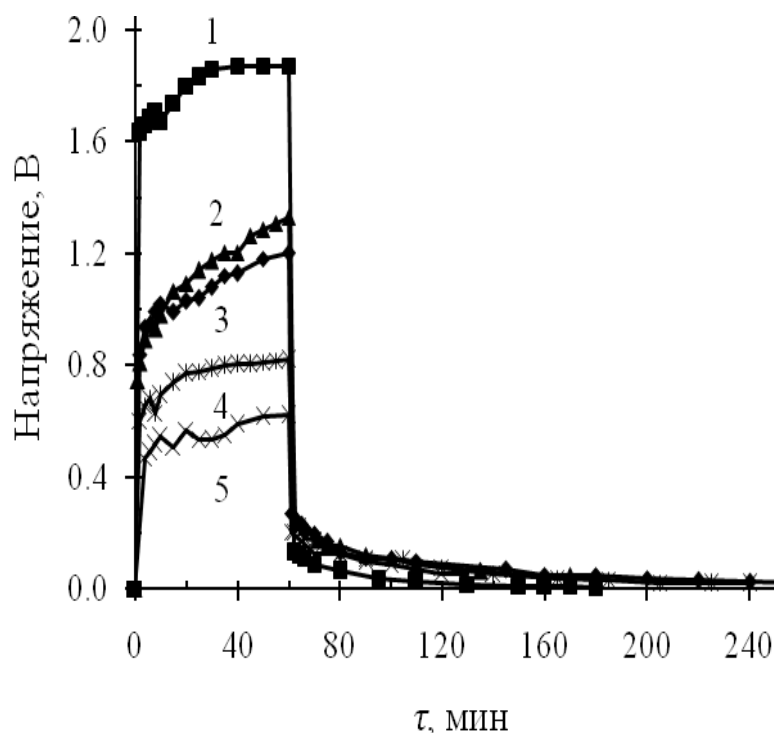


Рисунок 38. Зависимость напряжения между электродами при электросорбции и десорбции при исходных напряжениях 2,0 (кривая 1), 1,7 (2), 1,5 (3), 1,0 (4) и 0,8 В (5)

Видно, что когда происходило подключение электродов к электрическому току, напряжение между электродами быстро увеличивалось, но всегда оставалось меньше исходного напряжения. При отключении электрического тока и коротком замыкании электродов, напряжение между электродами быстро уменьшалось почти до нуля. При этом, чем больше было исходное напряжение, тем быстрее оно приближалось к нулевому значению.

Характеристики электросорбции и десорбции иона Ni^{2+} представлены в таблице 18.

Электролиз воды протекает при минимальном электродном потенциале несколько больше 1,8 В (номинальное значение составляет 1,23 В). При наличии в растворе диссоциирующих солей потенциал может быть выше. Поэтому дальнейшие исследования с растворами солей проводили при исходном напряжении 2,0 В.

Таблица 18. Характеристики электросорбции и десорбции иона Ni^{2+} с начальной концентрацией 3,0 ммоль/л.

U_0 , В	U_i , В	E , ммоль/г	Степень десорбции за 120 мин, %	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт·ч/г
0,8	0,62	0,0107	-	35,64	5,09
1,0	0,80	0,0215	92,3	71,64	3,17
1,2	1,02	0,0240	-	81,33	3,35
1,5	1,20	0,0275	87,3	91,64	3,72
1,7	1,33	0,0271	100	90,18	4,28
2,0	1,88	0,0285	94,7	94,91	4,79

U_0 и U_i – исходное напряжение и напряжение между электродами через 60 мин, В

W – удельные затраты энергии на массу удаленного иона Ni^{2+} при электросорбции за 60 мин, кВт·ч/г.

6.2. Изучение процесса десорбции ионов Ce^{3+}

Для десорбции использовали три метода:

- с отключением электрического тока,
- с отключением электрического тока и коротким замыканием электродов,
- с переключением полярности электродов.

Электросорбцию иона Ce^{3+} из раствора $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с концентрацией 3,0 ммоль/л проводили при напряжении 2,0 В в течение 60 мин. Затем осуществляли десорбцию. Результаты исследования показаны на рисунке 39.

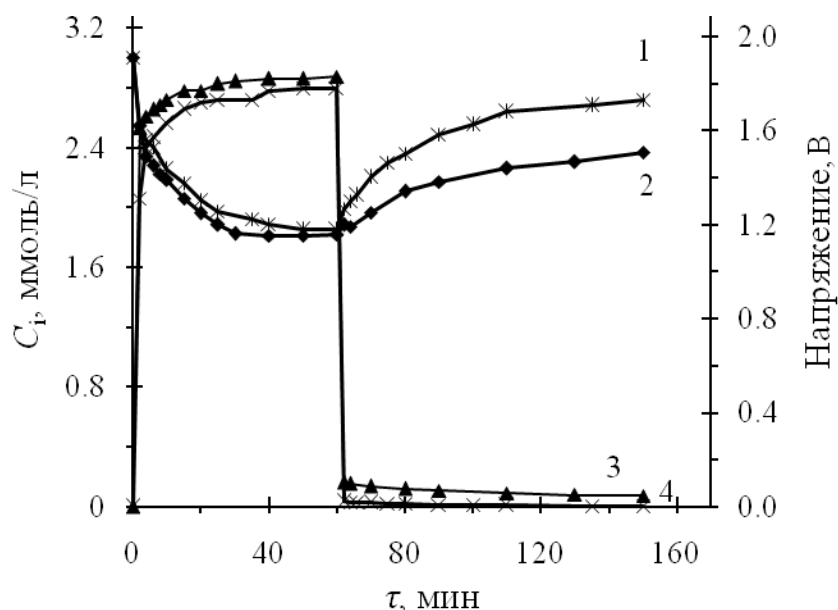


Рисунок 39. Зависимости концентрации иона Ce^{3+} от времени электросорбции и коротком замыкании электродов через 60 мин (кривая 1) и отключении тока через 60 мин (кривая 2); зависимости межэлектродного напряжения от времени при исходном напряжении 2,0 В при десорбции методом отключения электрического тока (кривая 3) и коротком замыкании электродов (кривая 4). Исходная концентрация раствора $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3,0 ммоль/л. Кривые 1 и 2 относятся к изменению концентрации, кривые 3 и 4 – к изменению напряжения.

Из рисунка 39 видно, что при отключении электрического тока и коротком замыкании электродов напряжение между электродами быстро уменьшалось до нуля, и процесс десорбции шёл быстрее, чем только при отключении электрического тока. За 90 мин десорбция при замыкании электродов проходила на 90,7 %, а при отключении электрического тока – на 79,0 %. Замыкание электродов приводило также к более эффективному снижению напряжения.

Результаты по десорбции путем переключения полярности электродов (третий вариант десорбции) показаны на рисунке 40.

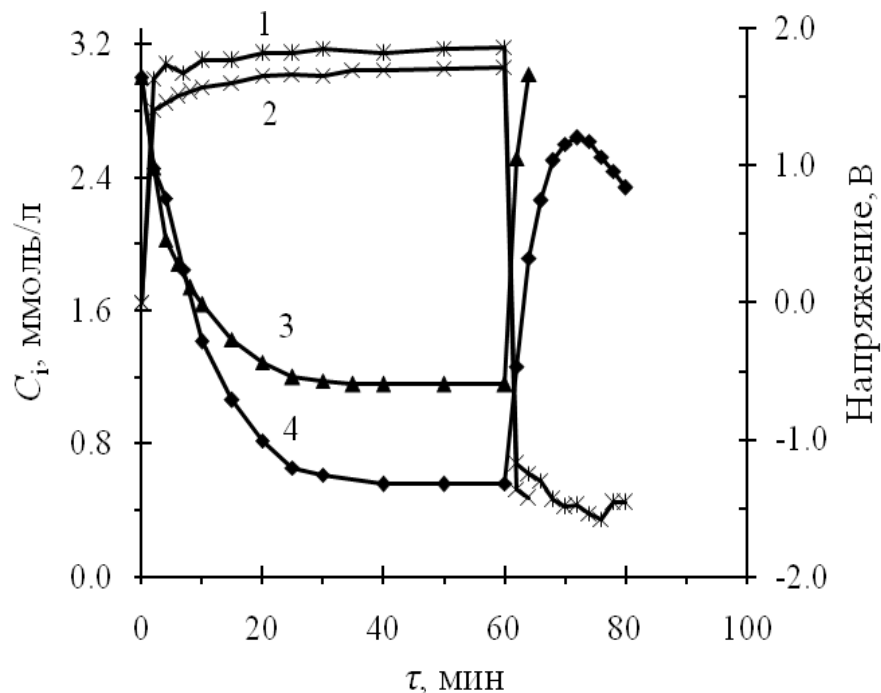


Рисунок 40. Зависимости межэлектродного напряжения при электросорбции Ho^{3+} из раствора нитрата (кривая 1) и Fe^{3+} из раствора хлорида (2) в течение 60 мин и последующей десорбции этих солей с переключением полярности, а также зависимости концентрации ионов Fe^{3+} (3) и Ho^{3+} (4) при их начальной концентрации 3,0 ммоль/л

Метод переключения электрического тока позволяет снизить время десорбции. Видно, что при переключении электрического тока десорбция иона Fe^{3+} прошла на 100 % за 4 мин, а иона Ho^{3+} – на 88 % за 12 мин.

Появление максимума на кривой 4 и последующее снижение концентрации иона Ho^{3+} можно объяснить переменой направления процесса: изменение знака заряда электрода приводило сначала к десорбции, а затем к сорбции ионов.

В случае FeCl_3 , как можно предположить, этого не происходило из-за более короткой продолжительности десорбции и более высокой эффективности десорбции. Вероятно, при этом играет роль величина электропроводности солевого раствора.

6.3. Изучение циклов электросорбции и десорбции

Результаты изучения циклов электросорбции и десорбции иона Ni^{2+} с концентрацией 3,0 ммоль/л показаны на рисунке 41. Для десорбции использовали прием отключения электрического тока и короткое замыкание электродов.

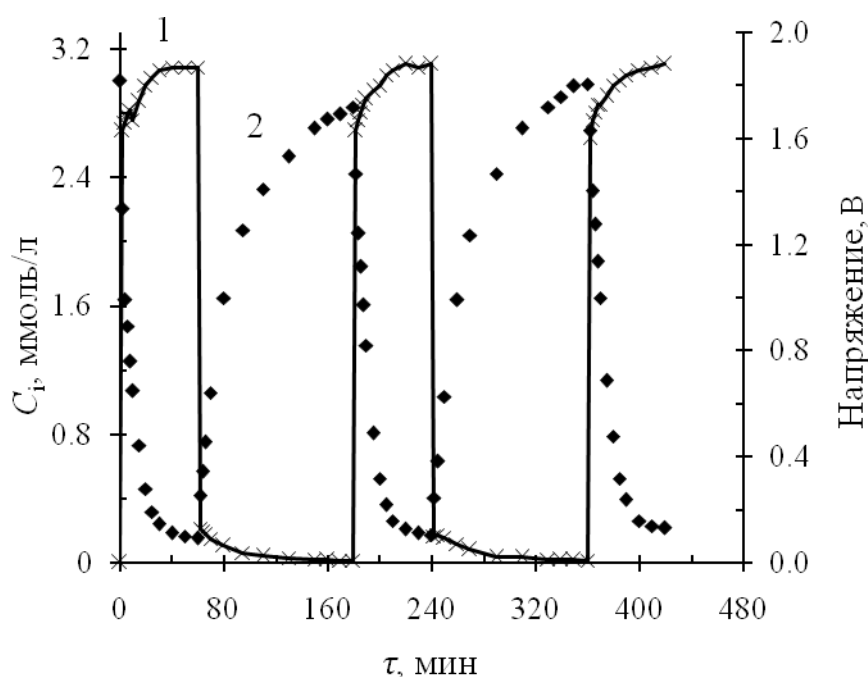


Рисунок 41. Электросорбция и десорбция иона Ni^{2+} (3,0 ммоль/л) при исходном напряжении 2,0 В. Кривая 1 – зависимость межэлектродного напряжения от времени, кривая 2 – зависимость концентрации от времени

Полученные результаты позволяют сделать некоторые предварительные выводы:

1. На модуле возможно повторение циклов электросорбции и десорбции; при сорбции за 60 мин концентрация уменьшалась от 3,0 до 0,15 ммоль/л; при десорбции за 120 мин она повышалась до исходной концентрации 3,0 ммоль/л.
2. При проведении трёх циклов электросорбции и десорбции зависимости изменения концентрации и напряжения на электродах не менялись.

Для исследования поведения ионов в изучаемых системах обычно делают десятки и сотни коротких циклов сорбции-десорбции.

Результаты изучения коротких циклов электросорбции при пропускании раствора NaCl (3,0 ммоль/л) и десорбции при показаны на рисунке 42. Для десорбции производили отключение электрического тока.

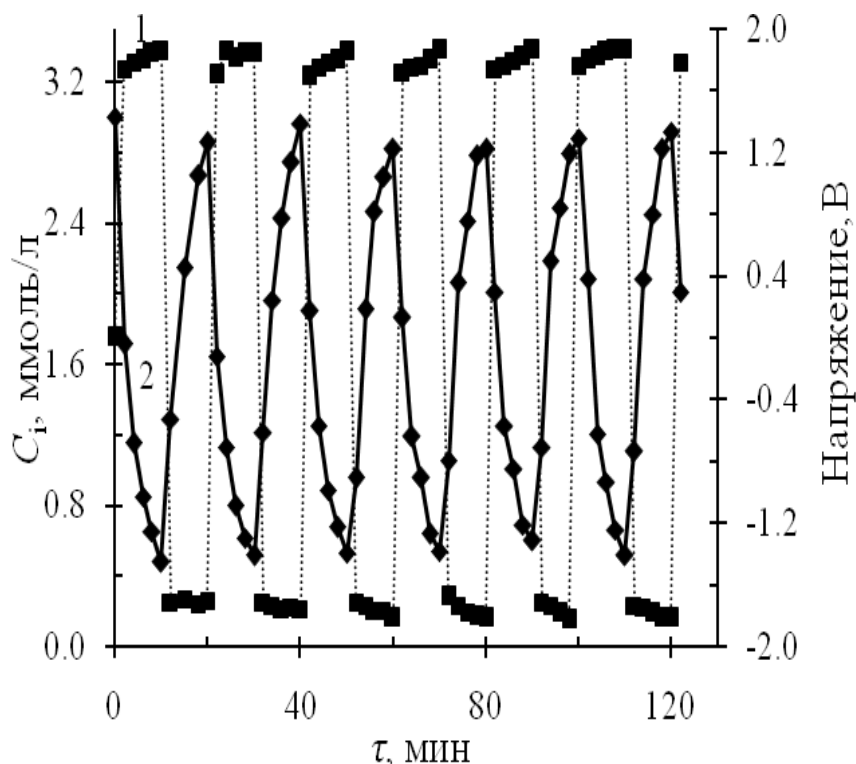


Рисунок 42. Электросорбция и десорбция Na^+ (3,0 ммоль/л) при исходном напряжении 2,0 В. Кривая 1 – зависимость межэлектродного напряжения от времени, кривая 2 – зависимость концентрации от времени

6.4. Сравнение ёмкости при электросорбции ионов из растворов хлоридов

Изучение электросорбции при пропускании растворов солей NaCl, KCl, CdCl_2 , FeCl_3 проводили при комнатной температуре, одинаковой начальной концентрации соли и напряжении 2,0 В. Десорбцию производили переключением полярности электродов. Результаты исследования показаны на рисунках 43 и 44, а также в таблице 19.

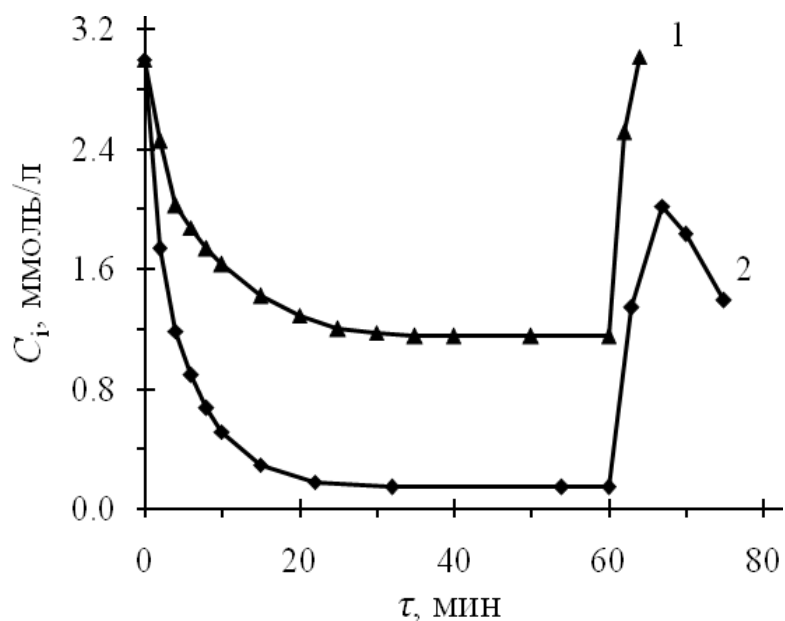


Рисунок 43. Зависимость концентрации ионов при пропускании растворов FeCl_3 (1), NaCl (2) от времени при электросорбции с начальным напряжением 2,0 В и при десорбции с переменной полярности электродов

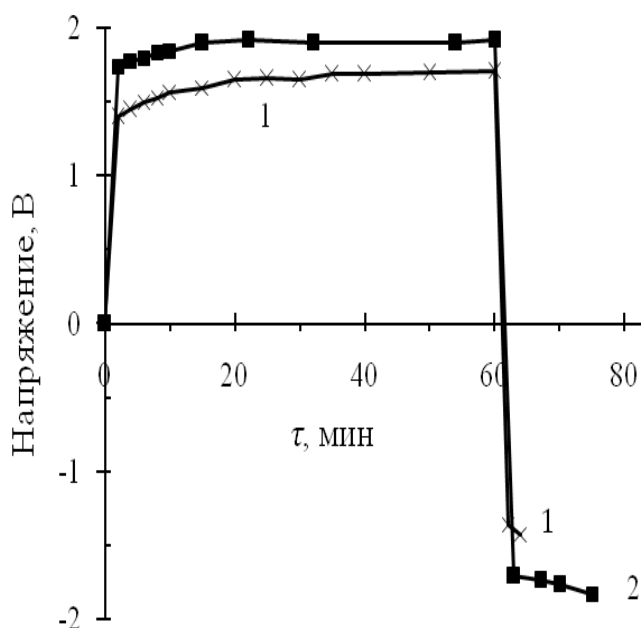


Рисунок 44. Зависимость межэлектродного напряжения от времени при электросорбции ионов из растворов FeCl_3 (1) и NaCl (2) с начальным напряжением 2,0 В и при десорбции с переменной полярности электродов

Таблица 19. Характеристики электросорбции катионов из растворов хлоридов и их десорбции

Соль	U_i , В	Начальная электропроводность, мкСм/см	E , ммоль/г	Степень десорбции за 5 мин, %	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
NaCl	1,92	245	0,0285	67,3	95,10	12,20
KCl	1,85	208	0,0281	-	93,75	7,27
CdCl ₂	1,90	340	0,0256	-	85,29	2,78
FeCl ₃	1,71	725	0,0185	100,0	61,52	7,76

Появление максимумов на кривых 2 и 3 через 6 и 10 мин после начала процесса десорбции может быть объяснено той же причиной, что и в случае десорбции No^{3+} (риснок 40). Кривая 1 воспроизводит данные по десорбции иона Fe^{3+} (рисунок 42). Зависимость межэлектродного напряжения от времени при электросорбции и десорбции с переменной полярности электродов показана на рисунке 44. Влияние соотношения радиусов гидратированных катионов и гидратированных анионов на эффективность удаления хлоридов и ёмкость электрода, достигаемую в течение 5, 10, 30 и 60 мин при начальной концентрации солей 3,0 ммоль/л и начальном потенциале 2,0 В, показано в таблице 20.

Зависимость эффективности удаления хлоридов (η , %) от отношения размеров гидратированного радиуса катиона и аниона представлена на рисунке 45.

Большой разброс значений размеров гидратированных радиусов, вероятно, связан как с неточностью принятых в опубликованных таблицах значений, так и с тем, что эти значения сильно зависят от координационного числа гидратированных ионов (а это число может меняться в зависимости от концентрации).

Таблица 20. Влияние величины радиуса катиона и времени на степень электросорбции из растворов хлоридов

Катион	$R_{\text{катион}}, \text{ нм}^*$	Эффективность удаления катиона η , %			
		при времени, мин			
		5	10	30	60
K^+	0,275	61,0	82,3	93,3	93,7
Na^+	0,360	70,3	83,0	95,1	95,1
Cd^{2+}	0,426	50,0	60,7	82,7	85,3
Fe^{3+}	0,480	37,3	45,7	60,7	61,5

*Значения радиуса R для катионов и хлорид-иона (0,324 нм) взяты из [192].

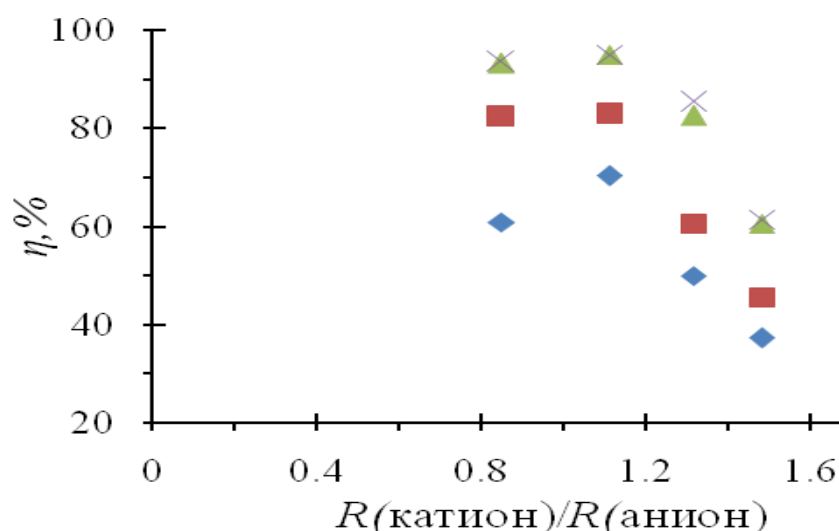


Рисунок 45. Зависимость эффективности удаления хлоридов (η , %) от отношения размеров гидратированного радиуса катиона и аниона при электросорбции в течение 60 (кривая 1), 30 (2), 10 (3) и 5 (4) мин при начальной концентрации соли 3,0 ммоль/л и начальном напряжении 2,0 В. $R_{\text{Катион}}/R_{\text{Анион}}$ —отношение гидратированных радиусов катионов и анионов

Тем не менее общая тенденция зависимостей величины η от отношения $R_{\text{катион}}/R_{\text{анион}}$ и длительности электросорбции, полученная нами впервые, представляется очевидной.

Результаты, полученные при исследовании электросорбции разновалентных катионов из растворов хлоридов, позволяют сделать некоторые выводы и предположения.

1. Как и в случае электросорбции из растворов сульфатов, наибольший расход энергии наблюдается у соли, содержащей катион Na^+ , причём для хлорида натрия он заметно выше (12,2 кВт·ч/г), чем у сульфата натрия (8,0 кВт·ч/г) (таблица 20).
2. Наименьший расход энергии наблюдается при электросорбции двухзарядного катиона Cd^{2+} , а не трехзарядного Fe^{3+} . Значения расхода энергии при пропускании солей FeCl_3 и KCl оказались примерно одинаковыми.
3. Наименьшая сорбционная ёмкость оказалась при пропускании соли FeCl_3 , но катион железа быстрее других и полнее десорбируется при отключении тока.
4. Значение η , (%) при электросорбции сильно зависит от отношения радиусов катиона и аниона $R_{\text{Катион}}/R_{\text{Анион}}$ и является максимальным при отношении около 1,0.

6.5. Сравнение ёмкости электросорбции катионов из растворов нитратов

Эксперименты, как и в предыдущих случаях, проводили при начальных концентрациях нитрата 3,0 ммоль/л и напряжении 2,0 В. Десорбцию проводили путём переключения полярности электродов с последующим коротким замыканием электродов через 50 мин. Результаты представлены на рисунках 46 и 47 и в таблице 21.

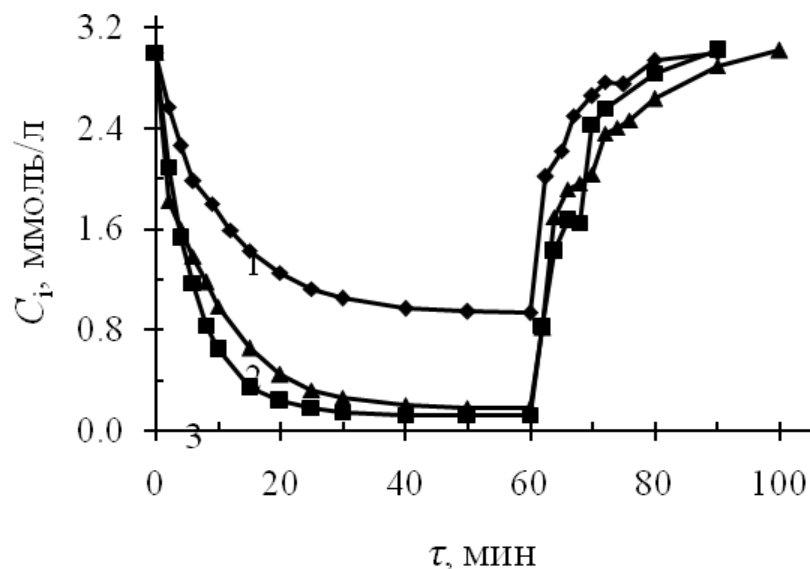


Рисунок 46. Зависимость концентрации растворов $Yb(NO_3)_3$ (кривая 1), $Cd(NO_3)_2$ (2) и $NaNO_3$ (3), от времени электросорбции при напряжении 2,0 В и при десорбции с 60-й минуты

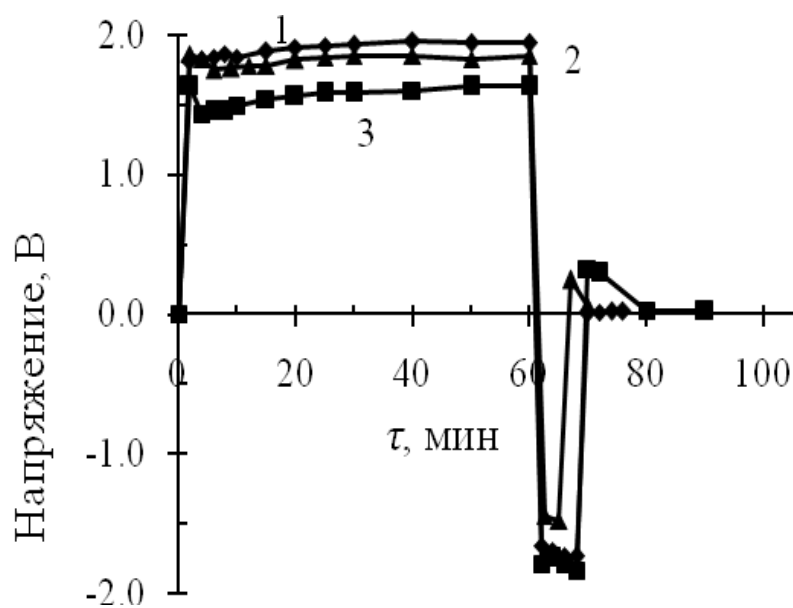


Рисунок 47. Зависимость межэлектродного напряжения от времени при электросорбции катионов из растворов нитратов: $Cd(NO_3)_2$ (1), $Yb(NO_3)_3$ (2) и $NaNO_3$ (3) при напряжении 2,0 В и десорбции с 60-й минуты

Таблица 21. Характеристики электросорбции катионов из растворов нитрата Na, Cd и некоторых РЗЭ и их десорбции

Соль	U_i , В	pH_0	Начальная электропроводность, мкСм/см	E , ммоль/г	Степень десорбции за 30 мин, %	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
NaNO ₃	1,63	5,98	169	0,0286	100,0	95,3	12,18
Cd(NO ₃) ₂	1,95	5,68	313	0,0283	96,5	94,3	2,52
Ce(NO ₃) ₃	1,92	5,40	510	0,0244	-	81,3	2,34
Nd(NO ₃) ₃	1,85	5,38	466	0,0221	-	73,8	2,50
	1,90	5,43	465	0,0242	-	80,7	2,29
Ho(NO ₃) ₃	1,86	5,42	480	0,0244	-	81,2	1,99
Er(NO ₃) ₃	1,89	5,33	470	0,0248	-	82,6	1,93
Yb(NO ₃) ₃	1,85	5,42	480	0,0207	100,0	67,0	2,23
	1,90	5,43			-	80,7	2,29
Yb(NO ₃) ₃	1,93	5,37	484	0,0247	-	82,3	1,87

Если сравнить размеры гидратированных ионов Na⁺, Cd²⁺ и Yb³⁺, которые равны соответственно 0,360, 0,426 и 0,101 нм (ион Na⁺ гидратирован слабо) [192], можно заметить, что ёмкости по первым двум ионам примерно одинаковы и выше ёмкости по Yb³⁺ (что может быть связано с различиями размеров катионов). В то же время расход энергии при сорбции NaNO₃ гораздо больше, чем у двух других солей.

Ионы РЗЭ, как известно, имеют близкие значения радиусов, которые плавно уменьшаются по мере роста атомного номера элемента. Для сравнения были выбраны нитраты Ce (ат. н. 58; ат. масса 140,116), Nd (60), Ho (67), Er (68) и Yb (70; 173,04). По данным работы [193] радиусы гидратированных ионов лантаноидов плавно уменьшаются в порядке (нм): Ce 0,1220, Nd 0,1175, Ho 0,1055, Er 0,1040, Yb 0,1010.

Из таблицы 21 видно, что при одинаковых начальных напряжениях значения $\eta_{\text{макс}}$ падают при электросорбции ионов Ce^{3+} , Er^{3+} и Ho^{3+} , при этом имеют значительно меньшие величины для Nd^{3+} и особенно Yb^{3+} .

Повторные результаты показали, что значения $\eta_{\text{макс}}$ убывают в ряду нитратов: $\text{Ce} > \text{Er} > \text{Ho} > \text{Yb}$, причем оно несколько меньше для нитрата Nd .

Значение pH начальных растворов нитрата РЗЭ примерно одинаково.

Влияние соотношения радиусов гидратированных катионов и гидратированных анионов на эффективность удаления соли и ёмкость электрода, достигаемую в течение 5, 10, 30 и 60 мин при начальной концентрации солей 3,0 ммоль/л и начальном потенциале 2,0 В, показано в таблице 22.

Таблица 22. Влияние радиуса катиона и времени на электросорбцию катионов из растворов нитратов

Катион	$R_{\text{катион}}$, нм*	Эффективность удаления соли η , % при времени, мин			
		5	10	30	60
Na^+	0,360	61,00	78,67	95,27	95,87
Cd^{2+}	0,426	54,00	67,00	91,33	94,27
Ce^{3+}	0,122	40,00	49,80	77,33	81,33
Nd^{3+}	0,176	27,67	40,67	67,17	73,83
Ho^{3+}	0,106	23,33	53,00	79,67	81,33
Er^{3+}	0,104	34,33	44,00	80,67	82,67
Yb^{3+}	0,101	34,00	40,00	65,00	69,00

*Значения R для РЗЭ взяты из [193] и NO_3^- (0,340 нм) – из [192].

Из рисунка 48 видно, что значение η при электросорбции сильно зависит от отношения $R_{\text{Катион}}/R_{\text{Анион}}$ и является максимальным при отношении около 1,0.

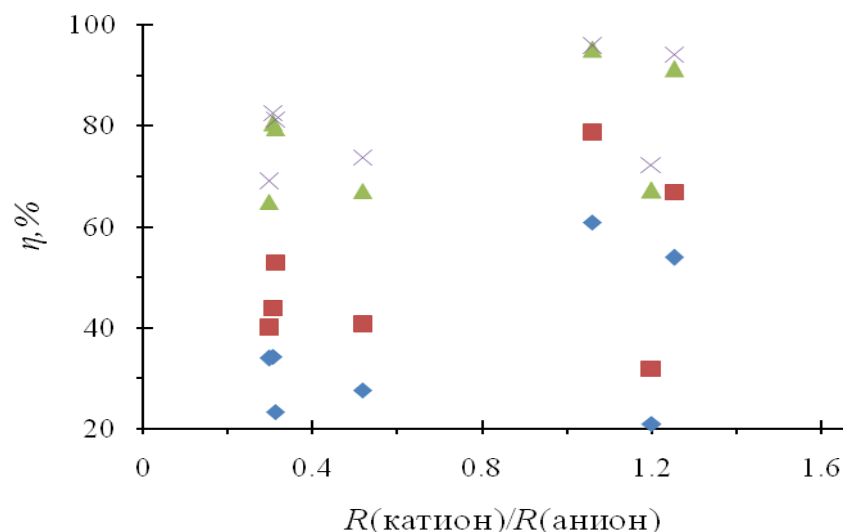


Рисунок 48. Зависимость эффективности удаления соли нитратов (η , %) от отношения размеров гидратированного радиуса катиона и аниона при электросорбции в течение 60 (кривая 1), 30 (2), 10 (3) и 5 мин (4) при начальной концентрации соли 3,0 ммоль/л и начальном напряжении 2,0 В.

6.6. Сравнение ёмкости электросорбции катионов из растворов сульфатов

Изучение электросорбции катионов из растворов солей Na_2SO_4 , NiSO_4 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ проводили при комнатной температуре и одинаковой их концентрации (3,0 ммоль/л) при напряжении 2,0 В. Десорбцию проводили при отключении электрического тока. Результаты исследования показаны на рисунках 49 и 50 и в таблице 23.

Таблица 23. Характеристики электросорбции катионов из растворов Na_2SO_4 , NiSO_4 и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с начальной концентрацией 3,0 ммоль/л и их десорбции

Соль	U_i , В	Начальная электропроводность, мкСм/см	E , ммоль/г	Степень десорбции за 60 мин, %	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
Na_2SO_4	1,79	710	0,0217	97,33	72,39	8,01
NiSO_4	1,88	275	0,0285	78,33	94,91	4,79
$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$	1,78	470	0,0115	88,33	38,30	2,48

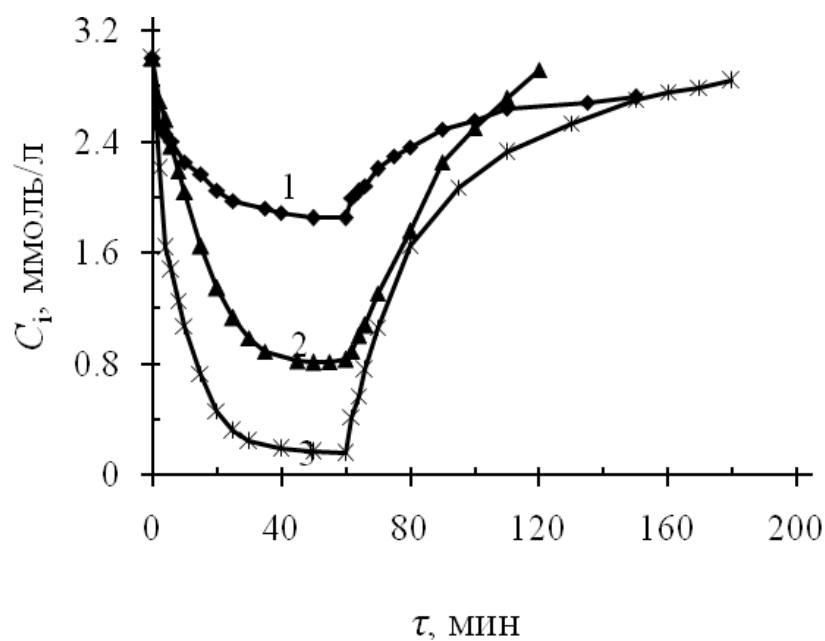


Рисунок 49. Зависимость концентрации катионов при электросорбции их из растворов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (кривая 1), Na_2SO_4 (2) и NiSO_4 (3) (напряжение – 2,0 В) и при десорбции с отключением тока

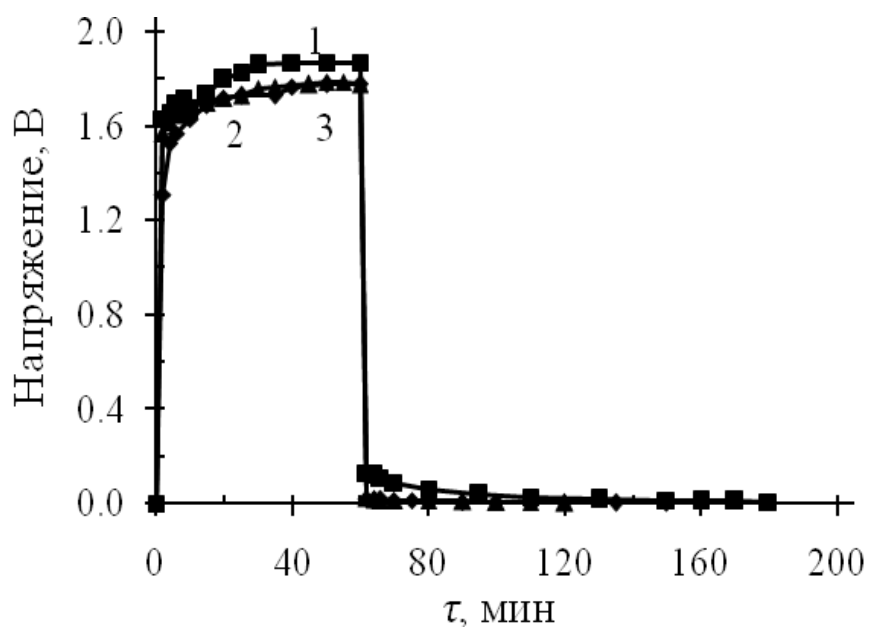


Рисунок 50. Зависимость напряжения между электродами при электросорбции катионов из растворов NiSO_4 (кривая 1), Na_2SO_4 (2) и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (3)

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы:

1. Однозарядные, двухзарядные и трёхзарядные ионы при одинаковой начальной концентрации солей (3,0 ммоль/л) и одинаковом анионе (SO_4^{2-}) сорбируются по-разному. Радиусы гидратированных ионов Na^+ , Ni^{2+} и Ce^{3+} , согласно работам [180, 181], равны соответственно 0,360 – 0,404 – 0,122 нм. Эффективность электросорбции (удельная ёмкость электрода E) в расчёте на моли при одинаковом начальном напряжении на электродах несколько увеличивается от Na^+ к Ni^{2+} и резко падает к Ce^{3+} , что соответствует величинам гидратированных ионов. При пересчёте ёмкости в мг/г с учётом атомной массы иона она соответствует последовательности 0,499 (Na^+) – 1,673 (Ni^{2+}) – 1,611 (Ce^{3+}).
2. Подвижность ионов при десорбции зависит, как можно предположить, от двух факторов: размера иона и степени заполнения пор электрода. Быстрее других десорбируется подвижный однозарядный гидратированный ион Na^+ , затем следует трёхзарядный гидратированный ион Ce^{3+} (который сорбирован в сравнительно крупных порах), с наименьшей скоростью десорбируется гидратированный ион Ni^{2+} . Возможно, что определённую роль играет низкая начальная электропроводность NiSO_4 и её изменение в ходе процесса сорбции.
3. Наибольшая степень извлечения при одинаковой длительности электросорбции достигается у иона Ni^{2+} , что может быть связано с зарядом иона.
4. По расходу энергии на электросорбцию первое место занимает Na^{2+} , который по этому показателю превосходит в 1,7 раза Ni^{2+} и в 3,2 раза Ce^{3+} . Различие в затратах энергии является весьма существенным фактором при электросорбции разных ионов.

6.7. Сравнение ёмкости при электросорбции катионов из растворов нитрата и сульфата церия

Электросорбцию катионов из растворов солей $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ изучали при их начальной концентрации 3,0 ммоль/л, напряжении 2,0 В и комнатной температуре. Десорбцию производили путём короткого замыкания электродов. Результаты исследования показаны на рисунке 51.

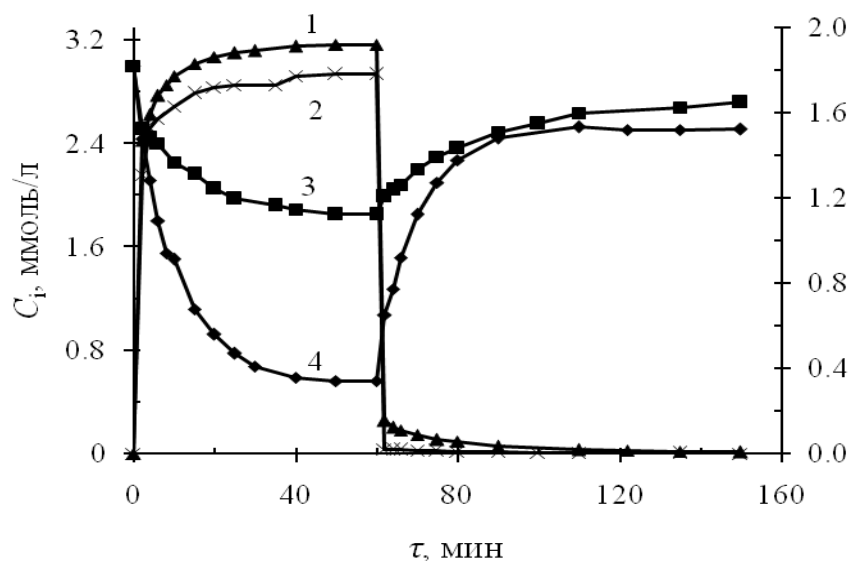


Рисунок 51. Зависимость концентрации Ce^{3+} и напряжения от времени при электросорбции из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (кривая 4 и 1) и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (кривая 2 и 3) и десорбции. Исходная концентрации растворов 3,0 ммоль/л, десорбция производилась при коротком замыкании электродов

Из рисунка 51 видно, что при электросорбции с начальным напряжением 2,0 В концентрация сульфата и нитрата церия уменьшалась и достигала равновесия за 60 мин. Концентрация нитрата снижалась от 3,0 до 0,56 ммоль/л, а сульфата – до 1,85 ммоль/л. Конечная ёмкость при электросорбции катиона церия из растворов его нитрата составила 0,024 ммоль/г, а сульфата – 0,012 ммоль/г. Однако сорбционная ёмкость по ионам Ce^{3+} у сульфата и нитрата была одинаковой и составляла 3,36 мг/г. Ёмкость по ионам NO_3^- составила 4,46 мг/г, а по ионам SO_4^{2-} – 3,46 мг/г.

Сорбционные кривые для отдельных ионов (Ce^{3+} , NO_3^- и SO_4^{2-}) показаны на рисунке 52.

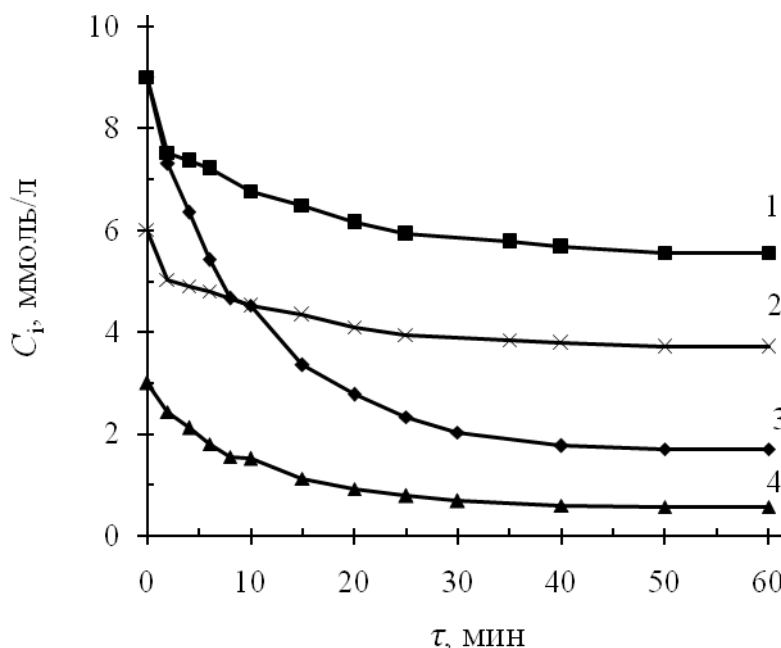


Рисунок 52. Зависимость концентрации ионов SO_4^{2-} (кривая 1), Ce^{3+} из раствора $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ (2), NO_3^- (3) и Ce^{3+} из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ (4) и от времени при электросорбции ионов из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ с исходной концентрацией по церию 3,0 ммоль/л. (исходная концентрация растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 3,0 ммоль/л, поэтому концентрация ионов Ce^{3+} , NO_3^- и SO_4^{2-} в растворах может составить 3, 6 ммоль/л)

Отметим, что отношение ёмкостей по катионам и анионам зависит от зарядов ионов. Это отношение при любой длительности процесса электросорбции из растворов $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ равно 3:1 (кривые 3 и 4), а из растворов $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ – 3:2 (кривые 1 и 2).

Различие в поведении нитрата и сульфата церия при одинаковой начальной концентрации может быть также связано со свойствами гидратированных анионов. По данным упомянутой ранее работы [65], размер гидратированного иона SO_4^{2-} равен 3,79 А, гидратированного иона NO_3^- – 3,35 А. Несколько меньший по размеру однозарядный ион сорбируется значительно лучше двухзарядного иона (размер гидратированного иона SO_4^{2-} равен 3,0 А, гидратированного иона NO_3^- – 3,40 А [180]).

6.8. Сравнение ёмкости по катиону Na^+ при электросорбции из растворов солей

Полученные результаты по электросорбции при пропускании различных солей натрия с начальной концентрацией 3,0 ммоль/л представлены на рисунке 53 и в таблице 24.

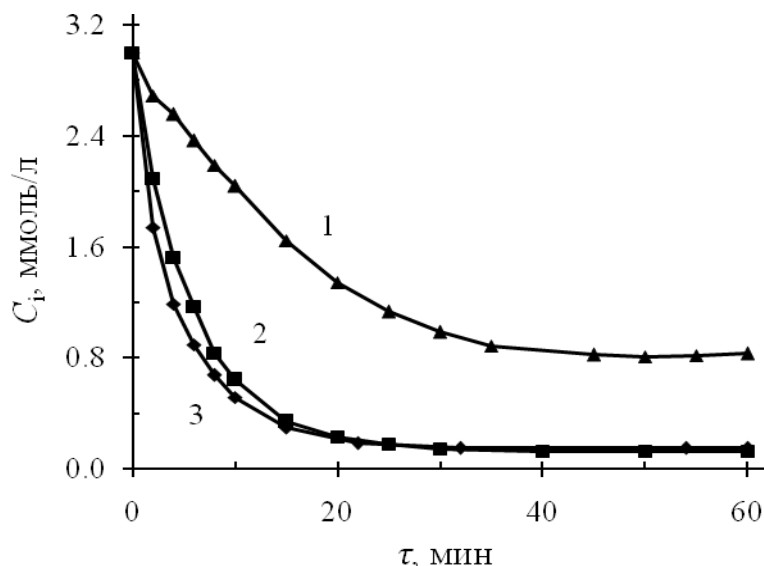


Рисунок 53. Зависимость концентрации катиона Na^+ от времени электросорбции из растворов Na_2SO_4 (кривая 1), NaNO_3 (2) и NaCl (3) при напряжении 2,0 В

Таблица 24. Характеристики электросорбции растворов NaCl , NaNO_3 и Na_2SO_4

Соль	U_i , В	pH_0	Начальная электропроводность, мкСм/см	E , ммоль/г	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
NaNO_3	1,63	5,98	169	0,0286	95,27	12,18
NaCl	1,92	6,25	245	0,0285	95,10	12,20
Na_2SO_4	1,79	4,80	710	0,0217	72,39	8,01

Представленные на рисунке 53 и в таблице 24 результаты показывают, что характеристики процесса электросорбции катиона Na^+ из растворов его солей NaNO_3 и NaCl примерно одинаковы, в то время как при электросорбции из более электропроводного раствора Na_2SO_4 показатели заметно ниже. Можно предположить, что это связано с размером анионов: Cl^- – 3,24, NO_3^- – 3,40 и SO_4^{2-} – 3,00А [180], а также с их зарядом.

Следует также отметить, что чем ниже ёмкость по катиону или аниону, тем меньше затраты энергии на электросорбцию.

6.9. Сравнение ёмкости по катиону K^+ при электросорбции из растворов солей

Изучение электросорбции при пропускании растворов солей KCl , KBr , KI проводили при комнатной температуре, одинаковых начальных концентрациях соли (3,0 ммоль/л) и напряжении 2,0 В. Результаты исследования показаны на рисунках 54 и в таблице 25.

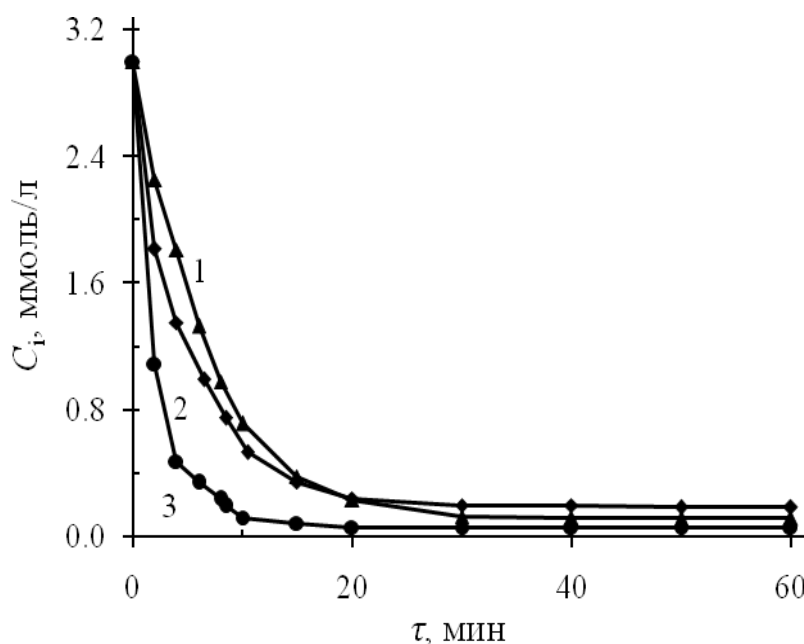


Рисунок 54. Зависимость концентрации катиона K^+ от времени электросорбции из растворов KBr (кривая 1), KCl (2) и KI (3) при напряжении 2,0 В

Таблица 25. Характеристики электросорбции катиона K^+ из растворов KCl, KBr, KI

Соль	U_i , В	Начальная электропроводность, мкСм/см	E , ммоль/г	$\eta_{\text{макс}}$, %	$w \times 10^4$, кВт.ч/г
KCl	1,85	208	0,0281	93,75	7,27
KBr	1,90	205	0,0288	96,10	7,10
KI	1,90	200	0,0294	98,00	6,96

Можно заметить, что электросорбция быстрее протекает из растворов KCl, чем KBr с более крупным гидратированным анионом. В то же время наибольшая скорость электросорбции достигается при использовании растворов соли KI.

По данным работ [180, 182, 183] размер гидратированных ионов Cl^- и Br^- уменьшается от 0,332 до 0,330. В то же время по работам [182] и [183] размер гидратированного иона I^- занимает промежуточное положение между Cl^- и Br^- , а в одной из последних книг [184] (где цитируется [180]) этот радиус даже значительно меньше (0,300 нм), чем у Cl^- (0,324 или 0,332 нм). Этим и можно объяснить более высокую ёмкость по K^+ и более высокую скорость его электросорбции из растворов KI.

6.10. Влияние начальной концентрации катиона на электросорбцию

Изучение влияния начальной концентрации иона на электросорбцию проводили при использовании в качестве иона катиона Na^+ и начальных концентрациях 3, 6, 12, 24 ммоль/л в растворе его нитрата в течение 30 мин (кроме 24 ммоль/л, до 60 мин). Десорбцию проводили путём переключения полярности электродов с последующим коротким замыканием электродов через 50 мин. Результаты показаны на рисунках 55, 56 и в таблице 26.

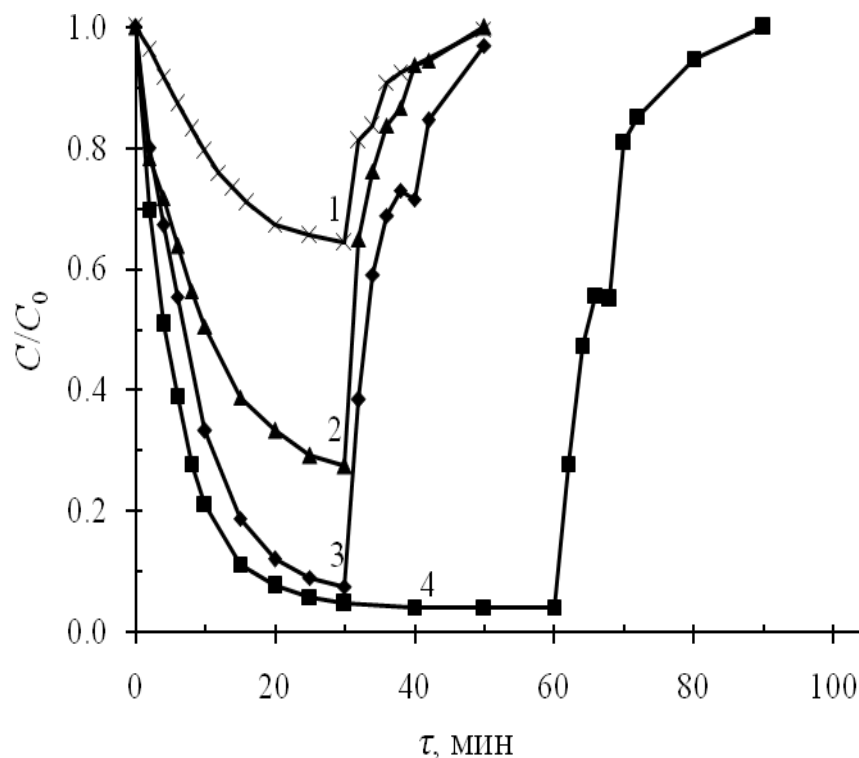


Рисунок 55. Зависимость отношения текущей и начальной концентрации от времени при электросорбции и десорбции Na^+ с начальной концентрацией 24 ммоль/л (кривая 1), 12 (2), 6 (3) и 3 (4) в растворе NaNO_3

Сначала десорбцию проводили путём переключения полярности электродов. За 8 мин при начальной концентрации соли 3,0 ммоль/л десорбция прошла на 55,6 %, при концентрации 6,0 ммоль/л – на 73,0 %, при концентрации 12,0 ммоль/л – на 86,7 % и 24,0 ммоль/л – на 92,5 % (рис. 55). После замедления или прекращения процесса производили короткое замыкание электродов, что позволяло проводить десорбцию дальше и достичь степени десорбции 100 % за 50 мин. Следовательно, эффективность десорбции увеличивается при последовательном применении обоих методов (переключения полярности и короткого замыкания электродов).

Зависимость межэлектродного напряжения от времени при электросорбции и десорбции с переменной полярности электродов показана на рисунке 56.

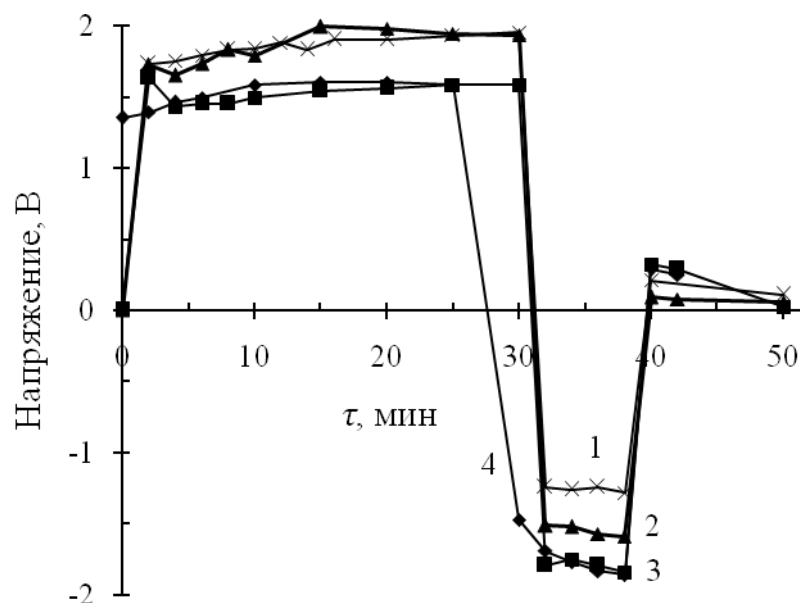


Рисунок 56. Зависимость межэлектродного напряжения при электросорбции и десорбции Na^+ (раствор NaNO_3) с начальной концентрацией 24 ммоль/л (кривая 1), 12 (2), 6 (3) и 3 (4). Десорбцию проводили путём переключения полярности электродов с последующим коротким замыканием электродов через 50 мин.

Таблица 26. Характеристики электросорбции Na^+ из раствора NaNO_3 с различной начальной концентрацией соли (величины E и $\eta_{\text{макс}}$ указаны по катиону).

Начальная концентрация, ммоль/л	pH_0	pH	Начальная электропроводность, мкСм/см	E , ммоль/г	$\eta_{\text{макс}}$, %
3,00	5,98	6,47	169	0,0286	95,27
6,00	5,85	6,42	330	0,0554	92,42
12,0	5,74	6,02	633	0,0870	72,51
24,0	5,69	5,76	1198	0,0855	35,64

* pH_0 и pH – значение pH исходного раствора и раствора после электросорбции за 30 мин.

В процессах электросорбции из растворов с различной начальной концентрацией конечная равновесная концентрация за 30 мин ещё не достигается, но приближается к ней. При этом ёмкость электрода с ростом концентрации соли возрастает, но довольно медленно. Например, при повышении начальной концентрации в восемь раз (от 3 до 24 ммоль/л) величина E через 30 мин увеличивается менее чем в три раза.

Полученные результаты также показали повышение рН раствора после электросорбции поскольку ион H^+ в растворе $NaNO_3$ тоже сорбируется на электродах при электросорбции. Зависимость изменения скорости электросорбции во времени показана на рисунке 57.

Рисунок 57 весьма показателен. Видно, что чем выше начальная концентрация раствора, тем больше времени требуется для достижения равновесия между концентрацией в растворе и степенью насыщения электрода ("концентрацией" в электроде).

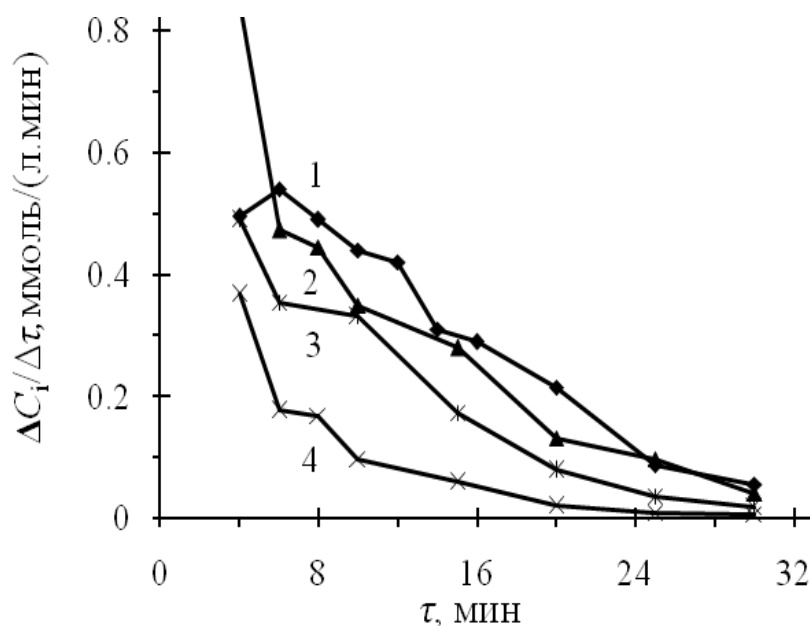


Рисунок 57. Зависимость изменения скорости ($\Delta C_i/\Delta \tau$, ммоль/(л.мин)) во времени при электросорбции Na^+ из раствора $NaNO_3$ с начальной концентрацией 24 ммоль/л (кривая 1), 12 (2), 6 (3) и 3 (4)

6.11. Изучение процесса концентрирования соли после электросорбции

Для испытания возможности концентрирования солей была проведена десорбция бидистиллатом после электросорбции 50 мл раствора NiSO_4 с концентрацией 3,0 ммоль/л при напряжении 2,0 В в течение 60 мин. Для десорбции использовали три метода:

- с отключением электрического тока (метод А),
- с отключением электрического тока и коротким замыканием электродов (метод Б),
- с переключением полярности электродов (метод В).

Степень десорбции иона рассчитывали по формуле:

$$R_{\text{дес}} = m_{\text{дес}}/m_{\text{сорб}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{сорб}}$ – масса Ni, сорбированного на электродах;

$m_{\text{дес}}$ – масса Ni в концентрате после десорбции.

Степень концентрирования иона рассчитывали по формуле:

$$D = C/C_0,$$

где C – концентрация иона Ni в концентрате после десорбции,

C_0 – концентрации иона Ni в исходном растворе.

Для выбора оптимального метода десорбции проводили сорбцию из раствора NiSO_4 при напряжении 2,0 В в течение 60 мин, и потом десорбцию 10 мл бидистиллатом путем разных методов. Результаты приведены в таблице 27.

Из таблицы видно, что степень десорбции и концентрирования иона максимальны при использовании метода с переключением полярности электродов (метод В) в течение 5 мин.

Изучение колоночной электросорбции разных ионов на рулонных электродах с активированным углём УЕС-8В показало, что на электросорбцию и десорбцию влияет большое число факторов, такие как свойства электрода (пористость, электропроводность, толщина и др.), величина напряжения, концентрация и состав соли.

Таблица 27. Зависимость степени десорбции и концентрирования иона от метода десорбции

Методы десорбции	τ , мин	$R_{\text{дес}}$, %	D
А	1	13,82	0,65
	10	35,27	1,67
	30	69,09	3,28
Б	1	21,68	1,03
	10	50,42	2,39
	30	84,71	4,02
В	1	39,78	1,89
	5	100	4,75
	10	89,53	4,25

Полученные результаты позволяют заключить:

- Скорость электросорбции зависит от начального напряжения и повышается с ростом этого напряжения.
- Метод переключения электрического тока позволяет снизить время десорбции.
- При трёх циклах электросорбции и десорбции зависимости изменения концентрации и напряжения на электродах не менялись.
- В процессах электросорбции из растворов с различной начальной концентрацией конечная равновесная концентрация за 30 мин не достигается, но приближается к ней.
- Значение η , (%) при электросорбции сильно зависит от отношения $R_{\text{Катион}}/R_{\text{Анион}}$ и является максимальным при отношении $R_{\text{Катион}}/R_{\text{Анион}}$ около 1,0.

Выводы

1. Впервые определены условия сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ, при которых ёмкость по La достигает ~840 мг/г (~18 мг-экв./г) и по Ce ~950 мг/г (~24 мг-экв./г): соотношение фаз ф-УНТ: раствор < 0,006, pH раствора – 4,0–4,5.
2. Изотермы сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ описываются уравнением Ленгмюра.
3. Показано, что кинетические данные по сорбции La(III) и Ce(III) на ф-УНТ описываются по модели псевдовторого порядка.
4. Установлено, что сорбция РЗЭ на ф-УНТ преимущественно протекает по механизму ионного обмена с протонами поверхностных карбоксильных групп и фенола.
5. Установлено, что максимальная сорбционная ёмкость композитного материала на основе оксида графена и магнетита по Ce^{3+} и La^{3+} составила соответственно 1040 мг/г (при значении pH раствора 7,5) и 920 мг/г (при значении pH раствора 8,5).
6. Впервые исследована электросорбция Ce^{3+} и ионов макропримесей с использованием плоских и рулонных электродов. При проведении электросорбции в колоночном варианте с использованием рулонных электродов максимальная ёмкость по Ce^{3+} составила 7,30 мг/г при оптимальном напряжении 1,0 В.
7. Установлено, что эффективность удаления соли при электросорбции сильно зависит от отношения радиусов ее катиона и аниона и максимальна при его значении ~1,0.
8. Установлено, что ёмкость электрода по иону Ce^{3+} при электросорбции из раствора $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ зависит от напряжения и при пропускании раствора с исходной концентрацией по Ce 360 мг/л со скоростью 5 мл/мин на модуле с пористым сепаратором достигает 7,3 мг/г при напряжении 1,0 В.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Eggert R., Wadia C., Anderson C., et al. Rare earths: Market disruption, innovation, and global supply chains // Annual review of environment and resources. 2016. V. 41(1). P. 199-222.
2. U.S. Geological Survey, 2018, Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey, 200 p.
3. Sun X., Waters K. E. Development of industrial extractants into functional ionic liquids for environmentally friendly rare earth separation // ACS Sustainable chemistry & engineering. 2014. V. 2(7). P. 1910-1917.
4. Li C., Zhuang Z., Huang F., et al. Recycling rare earth elements from industrial wastewater with flowerlike nano-Mg(OH)₂ // ACS Applied materials & interfaces. 2013. V. 5(19). P. 9719-9725.
5. Ehrlich G.V., Lisichkin G.V. Sorption in the chemistry of rare earth elements // Russian Journal of General Chemistry. 2017. V. 87(6). P. 1220-1245.
6. Bergmann C.P., Machado F.M. Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications // Springer. 2015. 122 pp.
7. Hussain C.M., Kharisov B. Advanced environmental analysis: applications of nanomaterials: Vol. 1 // RSC Publishing. 2016. 534 pp.
8. Thakur V.K., Thakur M.K. Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications // CRC Press. 2016. 439 pp.
9. Xing B., Senesi N., Vecitis C.D. Engineered Nanoparticles and the Environment: Biophysicochemical Processes and Toxicity // Wiley. 2016. 512 pp.
10. Aliofkhazraei M. Diamond and Carbon Composites and Nanocomposites // InTech. 2016. 180 pp.
11. Kumar R., Khan M.A., Haq N. Application of carbon nanotubes in heavy metals remediation // Crit. Rev. Environm. Sci. Technol. 2014. V. 44(9). P. 1000-1035.
12. Gadhave A., Waghmare J. Removal of heavy metal ions from wastewater by carbon nanotubes (CNTs) // Int. J. Chem. Sci. Applic. 2014. V. 5(2). P. 56-67.

13. Sadegh H., Shahryari-ghoshekandi R. Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review // *Nanomedicine J.* 2015. V. 2(4). P. 231-248.
14. Deng H., Sun P.Z., Zhang Y.J., Zhu H.W. Application of graphene-based materials in water treatment: mass transport and pollutants adsorption properties // *Chinese Sci. Bull.* 2015. V. 60(33). P. 3196-3209.
15. Chen B., Ma Q., Tan C., et al. Carbon-based sorbents with three-dimensional architectures for water remediation // *Small.* 2015. V. 11(27). P. 3319-3336.
16. Elsehly E.M. I., Chechenin N.G., Makunin A.V., et al. Oxidized carbon nanotubes filters for iron removal from aqueous solutions // *Int. J. New Technol. Sci. Engin.* 2015. V. 2. P. 14-18.
17. Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н., Новиков А.Г., Бугайченко А.С., Крохина О.А. От углеродных наноструктур к высокоэффективным сорбентам для хроматографического разделения и концентрирования // *Успехи химии.* 2016. Т. 85(2). С.135-138.
18. Gupta V.K., Moradi O., Tyagi I., et al. Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: A review // *Crit. Rev. Environm. Sci. Technol.* 2016. V. 46(2). P. 93-118.
19. Sadegh H., Shahryari R.S., Masjedi A., et al. A review on carbon nanotubes adsorbents for the removal of pollutants from aqueous solutions // *Int. J. Nano Dimens.* 2016. V. 7(2). P. 109-120.
20. Slesarev A.S. Use of graphene oxide for sorption of radionuclides and other cations and synthesis of graphene-based nanoribbons. PhD diss. Rice University. 2015.
21. Lei Y., Chen F., Luo Y., Zhang L. Synthesis of three-dimensional graphene oxide foam for the removal of heavy metal ions // *Chem. Phys. Lett.* 2014. V. 593. P. 122-127.
22. Mubarak N. M., Sahu. J. N., Abdullah E. C., Jaykumar N. S. Removal of Heavy Metals from Wastewater Using Carbon Nanotubes // *Separat. Purificat. Reviews.* 2014. V. 43 (4). P. 311-338.

23. Wang J., Dou C., Liu H., Ma J. Application of graphene as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of cadmium in water samples // *Current Analytical Chemistry*. 2014. V. 10(4). P. 479-487.
24. Liu H. Y., Meng X. F., Li C., et al. Application of graphene as a sorbent for the preconcentration and determination of trace amounts of mercury in water samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry // *J. Chem. Soc. Pak*. 2015. V. 37(2). P. 252-255.
25. Surwade S. P., Smirnov S. N., Vlassiuk I. V., et al. Water desalination using nanoporous single-layer graphene // *Nat. Nanotech*. 2015. V. 10. P. 459-464.
26. Xu X., Jiang X.-Y., Jiao F.-P., et al. Tunable assembly of porous three-dimensional graphene oxide-corn zein composites with strong mechanical properties for adsorption of rare earth elements // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. V. 85. P. 106-114.
27. Tong S., Zhao S., Zhou W., et al. Modification of multi-walled carbon nanotubes with tannic acid for the adsorption of La, Tb and Lu ions // *Microchimica Acta*. 2011. V. 174(3-4). P. 257-264.
28. Koochaki-Mohammadpour S.M.A., Torab-Mostaedi M., Talebizadeh-Rafsanjani A., Naderi-Behdani F. Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic, and desorption studies of Lanthanum and Dysprosium on oxidized multiwalled carbon nanotubes // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2014. V. 35(2). P. 244-254.
29. Ashour R. M., El-sayed R., Abdel-Magied A. F., et al. Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies // *Chemical Engineering Journal*. 2017. V. 327. P. 286-296.
30. Wang F., Wang W., Zhu Y., Wang A. Evaluation of Ce(III) and Gd(III) adsorption from aqueous solution using CTS- g -(AA- co -SS)/ISC hybrid hydrogel adsorbent // *Journal of Rare Earths*. 2017. V. 35(7). P. 697-708.

31. Babu C. M., Binnemans K., Roosen J. Ethylenediaminetriacetic acid-functionalized activated carbon for the adsorption of rare earths from aqueous solutions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2017. V. 57(5). P. 1487-1497.
32. Hadjittofi L., Charalambous S., Pashalidis I. Removal of trivalent samarium from aqueous solutions by activated biochar derived from cactus fibres // *J. Rare Earths*. 2016. V. 34. P. 99-104.
33. Sun Y.B, Wang Q., Chen C.I., Tan X.L., Wang X.K. Interaction between Eu(III) and graphene oxide nanosheets investigated by batch and extended X-ray absorption fine structure spectroscopy and by modeling techniques // *Environ. Sci. Technol*. 2012. V. 46. P. 6020-6027.
34. Romanchuk A.Yu., Slesarev A.S., Kalmykov S.N., et al. Graphene oxide for effective radionuclide removal // *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2013. V. 12. P. 2321.
35. Yao T., Xiao Y., Wu X., Guo C., Zhao Y., Chen X. Adsorption of Eu(III) on sulfonated graphene oxide: Combined macroscopic and modeling techniques // *Journal of Molecular Liquids*. 2016. V. 215. P. 443-448.
36. Cadogan E.I., Lee C.-H., Popuri S.R., Lin H.-Y. Efficiencies of chitosan nanoparticles and crab shell particles in europium uptake from aqueous solutions through biosorption: synthesis and characterization // *Int. Biodeterior. Biodegrad*. 2014. V. 95. P.232-240.
37. Chen W., Wang L., Zhuo M., et al. Facile and highly efficient removal of trace Gd(III) by adsorption of colloidal graphene oxide suspensions sealed in dialysis bag // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. V. 279. P. 546-553.
38. Abdel-Magied A.F., Abdelhamid H.N., Ashour R.M., Zou X., Forsber K. Hierarchical porous zeolitic imidazolate frameworks nanoparticles for efficient adsorption of rare-earth elements // *Microporous and Mesoporous. Materials*. 2018. (doi:10.1016/j.micromeso.2018.11.022).
39. Crane R.A., Sapsford D.J. Sorption and fractionation of rare earth element ions onto nanoscale zerovalent iron particles // *Chemical Engineering Journal*. 2018. V. 345. P. 126-137.

40. Kilian K., Pyrżyńska K., Pęgier M. Comparative Study of Sc(III) sorption onto carbon-based materials // Solvent extraction and ion exchange. 2017. V. 35(6). P. 450-459.
41. Liang P., Liu Y., Guo L. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2005. V. 60. P. 125-129.
42. Zhu Y., Zheng Y., Wang A. A simple approach to fabricate granular adsorbent for adsorption of rare elements // International Journal of Biological Macromolecules. 2015. V. 72. P. 410-420.
43. Zhang Y., Zhong C., Zhang Q., et al. Graphene oxide-TiO₂ composite as a novel adsorbent for the preconcentration of heavy metals and rare earth elements in environmental samples followed by on-line inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection // RSC Adv. 2015. V. 5(8). P. 5996-6005.
44. Wang Y., Lin G., Meng Q., Zhang Q., Mark J.E. Interactions between graphene oxide and rare earth metal ion La(III) // Nano LIFE. 2014. V. 4(4). P. 1441010.
45. Bouchard B., Balman J., Bonnet G. et al. pH-distribution of cerium species in aqueous systems // Journal of rare earths. 2012. V. 30(4). P. 559-562.
46. Tan X., Fang M., Li J., Lu Y., Wang X. Adsorption of Eu(III) onto TiO₂: Effect of pH, concentration, ionic strength and soil fulvic acid // Journal of Hazardous Materials. 2009. V. 168(1). P. 458-465.
47. Safarikova. M., Safarik. I. Magnetic solid-phase extraction // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 1999. V. 194. N. 1-3. P. 108-112.
48. Раков Э.Г. Магнитные углеродные наноматериалы. Приборы. 2015. № 9. С. 38-43.
49. Ashour R.M., Abdel-Magied A.F., Abdel-khalek A.A., et al. Preparation and characterization of magnetic iron oxide nanoparticles functionalized by l-cysteine: Adsorption and desorption behavior for rare earth metal ions // Journal of Environmental Chemical Engineering. 2016. V. 4. P. 3114-3121.

50. Smith Y.R., Bhattacharyya D., Willhard T., Misra M. Adsorption of aqueous rare earth elements using carbon black derived from recycled tires // *Chemical Engineering Journal*. 2016. V. 296. P. 102-111.
51. Su S., Chen B., He M., Hu B., Xiao Z. Determination of trace/ultratrace rare earth elements in environmental samples by ICP-MS after magnetic solid phase extraction with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{polyaniline}$ –graphene oxide composite // *Talanta*. 2014. V. 119. P. 458-466.
52. Humplik T., O'Hern S.C., Fellman B.A., et al. Nanostructured materials for water desalination // *Nanotechnology*. 2011. V. 22(29). P. 292001.
53. Helmholtz H. Studien über electrische Grenzschichten // *Annalen Der Physik Und Chemie*. 1879. V. 243(7). P. 337-382.
54. Gouy M. Sur la constitution de la charge électrique à la surface d'un electrolyte // *Journal de Physique Théorique et Appliquée*. 1910. V. 9(1). P. 457-468.
55. Chapman D.L. A contribution to the theory of electrocapillarity // *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*. 1913. V. 25(148). P. 475-481.
56. Stern O. Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht // *Z. Electrochem*. 1924. V. 30(21-22). P. 508-516.
57. Ксенжек О.С., Стендер В.В. Определение удельной поверхности электродов методами измерения емкости. // *Докл. АН СССР*. 1956. Т. 106. С.487-490.
58. De Levie R. On porous electrodes in electrolyte solutions // *Electrochimica Acta*. 1963. V. 8(10). P. 751-780.
59. Posey F.A., Morozumi T. Theory of Potentiostatic and Galvanostatic Charging of the Double Layer in Porous Electrodes // *Journal of The Electrochemical Society*. 1966. V. 113(2). P. 176-184.
60. Blair J.W., Murphy G.W. Electrochemical Demineralization of Water with Porous Electrodes of Large Surface Area. In: *Saline Water Conversion // Advances in Chemistry*. 1960. V. 27. P. 206-223.

61. Arnold B.B., Murphy G.W. Studies on the electrochemistry of carbon and chemically-modified carbon surfaces // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 135-138
62. Murphy G.W., Tucker J.H. The demineralization behavior of carbon and chemically-modified carbon electrodes // Desalination. 1966. V. 1. P. 247-259.
63. Evans S., Hamilton W.S. The Mechanism of Demineralization at Carbon Electrodes // Journal of The Electrochemical Society. 1966. V. 113(12). P. 1314-1319.
64. Evans S., Accomazzo M.A., Accomazzo J.E. Electrochemically Controlled Ion Exchange // Journal of The Electrochemical Society. 1969. V. 116(2). P. 307-309.
65. Accomazzo M.A., Evans S. Electrochemically controlled ion exchange // Journal of the electrochemical society. 1969. V. 116(2). P. 309-311.
66. Johnson A.M., Newman J. Desalting by means of porous carbon electrodes // Journal of The Electrochemical Society. 1971. V. 118(3). P. 510-517.
67. Farmer J., Fix D., Mack G., et al. Capacitive Deionization of Water: An Innovative New Process. Internat. Conf. Radioactive Waste Management and Environmental Remediation. Berlin, Germany, Sept. 3–9, 1995, 19 pp.
68. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., et al. Capacitive deionization with carbon aerogel electrodes: Carbonate, sulfate and phosphate removal. Proc. 27th Int. SAMPE Techn. Conf., 1995, 294.
69. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.C., et al. Capacitive Deionization of Seawater. PRE Conf., San Francisco, Oct. 2–4, 1995, 28 p.
70. Farmer J.C., Fix D.V., Pekala R.W., et al. The use of carbon aerogel electrodes for environmental cleanup. In Production and Use of Carbon-Based Materials for Environmental Cleanup. 1996 ACS Spring Meeting. New Orlean, Louisiana, March 24–29, 1996. Proceed. Report, 484-487.
71. Farmer J.C., Mack G.V., Fix D.V. The use of carbon aerogel electrodes for deionizing water and treating aqueous process wastes. 4th Int. Congress on Environmentally Conscious Design and Manufacturing, Cleveland, OH, July 23-25, 1996.

72. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., et al. Capacitive deionization of NH_4ClO_4 solutions with carbon aerogel electrodes // Journal of Applied Electrochemistry. 1996. V. 26(10). P. 1007-1018.
73. Farmer J.C. Capacitive deionization of NaCl and NaNO_3 solutions with carbon aerogel electrodes // Journal of The Electrochemical Society. 1996. V. 143(1). P. 159-169.
74. Farmer J.C., Richardson J.H., Fix D.V. et al. Desalination with carbon aerogel electrodes. Lawrence Livermore Nat. Lab. Rep. No. UCRL-ID-125298 Rev. 1 (1996).
75. Farmer J.C., Bahowick S.M., Harrar J.E., et al. Electrosorption of chromium ions on carbon aerogel electrodes as a means of remediating ground water // Energy & Fuels. 1997. V. 11(2). P. 337-347.
76. Richardson J.H., Farmer J.C., Fix D.V. et al. Capacitive deionization system. 7th national technology transfer conf. exposition. Anaheim, CA, Oct. 29–31, 1996, 8 pp.
77. Farmer J.C., Tran T.D., Richardson J.H. et al. The application of carbon aerogel electrodes to desalination {ampersand} waste treatment. Annu. Meet. AIChE, Los Angeles, CA, 16–21 Nov. 1997
78. Pekala R., Alviso C., Lu X., Gross J., Fricke J. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction // Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. V. 188(1-2). P. 34-40.
79. Pekala R.W., Farmer J.C., Alviso C.T., et al. Carbon aerogels for electrochemical applications // Journal of Non-Crystalline Solids. 1998. V. 225. P. 74-80.
80. Намычкин Д.Н., Тарасов В.В., Гольдин М.М. Доочистка питьевой воды от ионов тяжелых металлов методом электрохимически управляемой адсорбции. Тез. докл. 10 межд. конф. молодых ученых по химии и хим. технол. «МКХТ-96». М. 1996. с. 154.
81. Намычкин Д.Н., Тарасов В.В., Гольдин М.М. Кондиционирование питьевой воды методом электрохимически управляемой адсорбции. Тез. Межд. конфер. «Наука и техника хозяйству больших городов». М. 1996. с. 548.

82. Гольдин М.М., Тарасов В.В., Намычкин Д.Н., Ааринола П.К. Адсорбция ионов меди, серебра и цинка на активированных химически поляризованных углях // Гальванотехника и обработка поверхн. 1998. Т. 6. № 2. С. 47-53.
83. Гольдин М.М., Кокарев Г.А., Игнатенко Г.А. и др. Адсорбция ионов меди и кальция из водных растворов на поляризованных активированных углях, модифицированных кверцетином // Гальванотехника и обработка поверхн. 1998. Т. 6. № 3. С. 47-51.
84. Намычкин Д.Н. Очистка водных растворов, содержащих катионы Cu^{2+} , Ag^+ , Zn^{2+} , Ca^{2+} , методом электрохимически управляемой адсорбции на активированных углях. Дисс. канд. хим. н. РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2000
85. Андреев В.С. Электроуправляемая сорбция в практике водоочистки. Докл. Межрегион. научно-технич. конференции «Новейшие инженерные разработки в области водоподготовки и водоотведения», Санкт-Петербург, 19-21 апреля 2006 г., с. 3
86. Porada S., Zhao R., van der Wal A., Presser V., Biesheuvel P. M. Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization // Progress in Materials Science. 2013. V. 58(8). P. 1388-1442.
87. Hwang J.-Y., Sun X. Removal of ions from water with electrosorption technology. In: Water in mineral processing. Ed. J. Drilich, SME (Society of Mining, Metallurgy, and Exploration), 2012, 87-96.
88. Shelp G., Seed L.P., de Beer M., et al. The DesEl System – Capacitive deionization for the removal of ionic contaminants from water. Proceedings of 3rd Mali symposium on applied sciences (MSAS 2004). Oulu Univ. Press, 2007, 509 p.
89. Anderson M.A., Cudero A.L., Palma J. Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to present desalination practices: Will it compete? // Electrochimica Acta. 2010. V. 55(12). P. 3845-3856.
90. Zou L., Morris G., Qi D. Using activated carbon electrode in electrosorptive deionisation of brackish water // Desalination. 2008. V. 225(1-3). P. 329-340.

91. Zou L., Li L., Song H., Morris G. Using mesoporous carbon electrodes for brackish water desalination // *Water Research*. 2008. V. 42(8-9). P. 2340-2348.
92. Park K.-K., Lee J.-B., Park P.-Y., et al. Development of a carbon sheet electrode for electrosorption desalination // *Desalination*. 2007. V. 206(1-3). P. 86-91.
93. Villar I., Suarez-De la Calle D.J., González Z., et al. Carbon materials as electrodes for electrosorption of NaCl in aqueous solutions // *Adsorption*. 2010. V. 17(3). P. 467-471.
94. Chmiola J., Largeot C., Taberna P. L., et al. Monolithic carbide-derived carbon films for micro-supercapacitors // *Science*. 2010. V. 328(5977). P. 480-483.
95. Wang G., Qian B., Dong Q., et al. Highly mesoporous activated carbon electrode for capacitive deionization // *Separation and Purification Technology*. 2013. V. 103. P. 216-221.
96. Yeh C.-L., Hsi H.-C., Li K.-C., Hou C.-H. Improved performance in capacitive deionization of activated carbon electrodes with a tunable mesopore and micropore ratio // *Desalination*. 2015. V. 367. P. 60-68.
97. Cooper J.L. Activated carbon used as electrodes in electrochemical demineralization of saline water. Thesis. The University of Oklahoma, 1969. 110 pp.
98. Ban A., Shafer A., Wendt H. Fundamentals of electrosorption on activated carbon for wastewater treatment of industrial effluents // *J. Appl. Electrochem*. 1998. V. 28 (3). P. 227-236.
99. Qu D., Shi H. Studies of activated carbons used in double-layer capacitors // *Journal of Power Sources*. 1998. V. 74(1). P. 99-107.
100. Alfarrá A., Frackowiak E., Béguin F. Mechanism of lithium electrosorption by activated carbons // *Electrochimica Acta*. 2002. V. 47(10). P. 1545-1553.
101. Oda H., Nakagawa Y. Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes // *Carbon*. 2003. V. 41(5). P. 1037-1047.
102. Oh H.-J., Lee J.-H., Ahn H.-J., et al. Nanoporous activated carbon cloth for capacitive deionization of aqueous solution // *Thin Solid Films*. 2006. V. 515(1). P. 220-225.

103. Choi J.-Y., Choi, J.-H. A carbon electrode fabricated using a poly (vinylidene fluoride) binder controlled the Faradaic reaction of carbon powder // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2010. V. 16(3). P. 401-405.
104. Choi J.-H. Fabrication of a carbon electrode using activated carbon powder and application to the capacitive deionization process // Separation and Purification Technology. 2010. V. 70(3). P. 362-366.
105. Lee J.-H., Bae W.-S., Choi J.-H. Electrode reactions and adsorption/desorption performance related to the applied potential in a capacitive deionization process // Desalination. 2010. V. 258(1-3). P. 159-163.
106. Cohen I., Avraham E., Noked M., et al. Enhanced charge efficiency in capacitive deionization achieved by surface-treated electrodes and by means of a third electrode // The Journal of Physical Chemistry C. 2010. V. 115(40). P. 19856-19863.
107. Chang L., Yu Y., Duan X., Liu W. Capacitive deionization performance of activated carbon electrodes prepared by a novel liquid binder // Separation Science and Technology. 2012. V. 48(2). P. 359-365.
108. Lee J.-W., Kim H.-I., Kim H.-J., Park S.-G. Electrosorption behavior of TiO_2 /activated carbon composite for capacitive deionization // Appl. Chem. Eng. 2010. V. 21(3). P. 265-271.
109. Hou C.-H., Huang J.-F., Lin H.-R., Wang B.-Y. Preparation of activated carbon sheet electrode assisted electrosorption process // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2012. V. 43 (3). P. 473-479.
110. Dehkhoda A.M., Ellis N., Gyenge E. Electrosorption on activated biochar: effect of thermo-chemical activation treatment on the electric double layer capacitance // J. Appl. Electrochem. 2014. V. 44 (1). P. 141-157.
111. Huang W., Zhang Y., Bao S., et al. Desalination by capacitive deionization process using nitric acid-modified activated carbon as the electrodes // Desalination. 2014. V. 340 (1). P. 67-72.

112. Gao Y., Pan L., Li H., Zhang Y., et al. Electrosorption behavior of cations with carbon nanotubes and carbon nanofibers composite film electrodes // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. P. 1616-1619.
113. Dai K., Shi L., Fang K., et al. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotubes // *Mat. Lett.* 2005. V. 59 (16). P. 1989-1992.
114. Dai K., Shi L., Zhang D., et al. NaCl adsorption in multi-walled carbon nanotube/active carbon combination electrode // *Chem. Eng. Sci.* 2006. V. 61 (2). P. 428-433.
115. Wang X.Z., Li M.G., Chen Y.W., et al. Electrosorption of ions from aqueous solutions with carbon nanotubes and nanofibers composite film electrodes // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. P. 053127.
116. Zhang D., Shi L.Y., Fang J., Dai K. Influence of carbonization of hot-pressed carbon nanotube electrodes on removal of NaCl from saltwater solution // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 96 (1). P. 140-144.
117. Zhang D., Shi L., Fang J., et al. Preparation and desalination performance of multiwall carbon nanotubes // *Mater. Chem. Phys.* 2006. V. 97 (2-3). P. 415-419.
118. Zhang D.S., Shi L.Y., Fang J.H., Dai K. Influence of diameter of carbon nanotubes mounted in flow-through capacitors on removal of NaCl from salt water // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42 (7). P. 2471-2475.
119. Li H., Pan L., Zhang Y., Zou L., et al. Kinetics and thermodynamics study for electrosorption of NaCl onto carbon nanotubes and carbon nanofibers electrodes // *Chem. Phys. Lett.* 2010. V. 485 (1-3). P. 161-166.
120. Nie C., Pan L., Li H., Chen T., Lu T., Sun Z. Electrophoretic deposition of carbon nanotubes film electrodes for capacitive deionization // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012. V. 666. P. 85-88.
121. Yan C., Zou L., Short R. Single-walled carbon nanotubes and polyaniline composites for capacitive deionization // *Desalination*. 2012. V. 290. P. 125-129.

122. Liu Y., Pan L., Xu X., Lu T., Sun Z. Electrosorption of LiCl in different solvents by carbon nanotube film electrodes // RSC Advances. 2013. V. 3(38). P. 16932-16935.
123. Yang H.Y., Han Z.J., Yu S.F., et al. Carbon nanotube membranes with ultrahigh specific adsorption capacity for water desalination and purification // Nature Communications. 2013. V. 4(1).
124. Yang J., Zou L., Choudhury N.R. Ion-selective carbon nanotube electrodes in capacitive deionization // Electrochimica Acta. 2013. V. 91. P. 11-19.
125. Li H., Liang S., Gao M., et al. The study of capacitive deionization behavior of a carbon nanotube electrode from the perspective of charge efficiency // Water Science and Technology. 2014. V. 71(1). P. 83-88.
126. Wang G., Pan C., Wang L., et al. Activated carbon nanofiber webs made by electrospinning for capacitive deionization // Electrochimica Acta. 2012. V. 69. P. 65 (2012)
127. Gao Y., Pan L., Zhang Y., et al. Electrosorption of FeCl₃ solutions with carbon nanotubes and nanofibers film electrodes grown on graphite substrates // Surf. Rev. Lett. 2007. V. 14 (6). P. 1033-1037.
128. Barakat N.A.M., El-Deen A.G., Khalil K.A. Effective modified carbon nanofibers as electrodes for capacitive deionization process // J. Mater. Sci. Chem. Eng. 2014. V. 2. P. 38-42.
129. Liu Y., Lu T., Sun Z., et al. Ultra-thin carbon nanofiber networks derived from bacterial cellulose for capacitive deionization // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 8693-8700.
130. Yan C., Kanaththage Y.W., Short R., et al. Graphene/Polyaniline nanocomposite as electrode material for membrane capacitive deionization // Desalination. 2014. V. 344. P. 274-279.
131. Zou L., Li H. Developing graphene-like electrodes for capacitive deionization. Ch. 8 in: Graphene: Properties, Synthesis and Application. Ed. by Z. Xu, Nova Science Publisher. 2011.

132. Yang J., Zou L. Graphene films of controllable thickness as binder-free electrodes for high performance supercapacitors // *Electrochim. Acta*. 2014. V. 130. P. 791-799.
133. Nardecchia S., Carriazo D., Ferrer M.L., et al. Three dimensional macroporous architectures and aerogels built of carbon nanotubes and/or graphene: synthesis and applications // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 794-830.
134. Yin H., Zhao S., Wan J., et al. Three-dimensional graphene/metal oxide nanoparticle hybrids for high-performance capacitive deionization of saline water // *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 6270-6276.
135. Xu X., Pan L., Liu Y., et al. Facile synthesis of novel graphene sponge for high performance capacitive deionization // *Scientific Reports*. 2015. V. 5(1).
136. Jia B., Zou, L. Graphene nanosheets reduced by a multi-step process as high-performance electrode material for capacitive deionization // *Carbon*. 2012. V. 50(6). P. 2315-2321.
137. Jia B., Zou L. Wettability and its influence on graphene nanosheets as electrode material for capacitive deionization // *Chemical Physics Letters*. 2012. V. 548. P. 23-28.
138. Jia B., Zou L. Langmuir–Blodgett assembly of sulphonated graphene nanosheets into single- and multi-layered thin films // *Chemical Physics Letters*. 2013. V. 568-569. P. 101-105.
139. Jia B., Zou L. Functionalized graphene as electrode material for capacitive deionization // *Sci. Adv. Mater.* 2013. V. 5 (8). P. 1111-1116.
140. Li H., Zhang W., Zou L., et al. Synthesis of TiO₂–graphene composites via visible-light photocatalytic reduction of graphene oxide // *Journal of Materials Research*. 2011. V. 26 (08). P. 970-973.
141. Wang H., Shi L., Yan T., et al. Design of graphene-coated hollow mesoporous carbon spheres as high performance electrodes for capacitive deionization // *J. Mater. Chem. A*. 2014. V. 2 (13). P. 4739-4750.

142. Nugrahenny A.T.U., Kim J., Kim S.-K., et al. Preparation and application of reduced graphene oxide as the conductive material for capacitive deionization // Carbon Letters. 2014. V. 15 (1). P. 38-44.
143. Si Y., Samulski E. T. Synthesis of water soluble graphene // Nano Letters. 2008. V. 8(6). P. 1679-1682.
144. Xu X., Pan L., Liu Y., et al. Enhanced capacitive deionization performance of graphene by nitrogen doping // Journal of Colloid and Interface Science. 2015. V. 445. P. 143-150.
145. Zhang D., Yan T., Shi L., et al. Enhanced capacitive deionization performance of graphene/carbon nanotube composites // Journal of Materials Chemistry. 2012. V. 22(29). P. 14696.
146. Zhang D., Wen X., Shi L., et al. Enhanced capacitive deionization of graphene/mesoporous carbon composites. Nanoscale. 2012. V. 4(17). P. 5440.
147. Kohli D. K., Singh R., Singh M. K., et al. Study of carbon aerogel-activated carbon composite electrodes for capacitive deionization application // Desalination and Water Treatment. 2012. V. 49(1-3). P. 130-135.
148. Wimalasiri Y., Zou L. Carbon nanotube/graphene composite for enhanced capacitive deionization performance // Carbon. 2013. V. 59. P. 464-471.
149. Zhang D., Shi L., Fang J., Dai K. Removal of NaCl from saltwater solution using carbon nanotubes/activated carbon composite electrode. Materials Letters. 2006. V. 60(3). P. 360-363.
150. Bordjiba T., Mohamedi M., Dao L. H. Synthesis and electrochemical capacitance of binderless nanocomposite electrodes formed by dispersion of carbon nanotubes and carbon aerogels // Journal of Power Sources. 2007. V. 172(2). P. 991-998.
151. Liu Y., Xu X., Lu T., et al. Nitrogen-doped electrospun reduced graphene oxide–carbon nanofiber composite for capacitive deionization // RSC Advances. 2015. V. 5(43). P. 34117-34124.

152. Wu D., Chen X., Lu S., et al. Study on synergistic effect of ordered mesoporous carbon and carbon aerogel during electrochemical charge–discharge process // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 131(1-3). P. 261-264.
153. Ahmad F., Khan S. J., Jamal Y., et al. Desalination of brackish water using capacitive deionization (CDI) technology // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 57(17). P. 7659-7666.
154. Fan Z., Zhao Q., Li T., et al. Easy synthesis of porous graphene nanosheets and their use in supercapacitors // *Carbon*. 2012. V. 50(4). P. 1699-1703.
155. Lim J.-A., Park N.-S., Park J.-S., Choi J.-H. Fabrication and characterization of a porous carbon electrode for desalination of brackish water. *Desalination*. 2009. V. 238(1-3). P. 37-42.
156. Park B.-H., Choi, J.-H. Improvement in the capacitance of a carbon electrode prepared using water-soluble polymer binder for a capacitive deionization application // *Electrochimica Acta*. 2010. V. 55(8). P. 2888-2893.
157. Park B.-H., Kim Y.-J., Park J.-S., Choi J. Capacitive deionization using a carbon electrode prepared with water-soluble poly (vinyl alcohol) binder // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2011. V. 17(4). P. 717-722.
158. Pethő D., Gáspár Gy., Horváth G., et al. Ion transport via electrosorption // *Hungarian J. Ind. Chem. Veszprém*. 2008. V. 36. P. 101.
159. Li M., Chen Y., Huang Z.-H., Kang F. Asymmetric electrodes constructed with PAN-based activated carbon fiber in capacitive deionization // *Journal of Nanomaterials*. 2014. V. 2014. P. 1-6.
160. Khalil K.A., Eltaleb H., Abdo H.S., et al. Carbon nanofibers containing Ag/TiO₂ composites as a preliminary stage for CDI technology // *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. 2014. V. 2. P. 31-37.
161. Farmer J.C. Method and apparatus for capacitive deionization and electrochemical purification and regeneration of electrodes. US Patent 5954937, 1999.

162. Li L., Zou L., Song H., Morris G. Ordered mesoporous carbons synthesized by a modified sol–gel process for electrosorptive removal of sodium chloride // Carbon. 2009. V. 47(3). P. 775-781.
163. Alfarrá A., Frackowiak E., Béguin F. Competitive electrosorption of lithium and various ions by activated carbons in water medium. Proceedings Carbon'01: American Carbon Society, Lexington, USA, 14-19 July 2001. P. 29–31. 2001.
164. Frackowiak E. Electrochemical polarization of activated carbons for the reversible sorption of lithium ions // Fuel. 1998. V. 77(6). P. 571-575.
165. Andelman M. The flow through capacitor: A new tool in wastewater purification // Filtration & Separation. 1998. V. 35(4). P. 345-348.
166. Kim J.-S., Jung C.-H., Oh W.-Z., Ryu S.-K. Electrosorption and separation of Co^{2+} and Sr^{2+} ions from decontaminated liquid wastes // Carbon Sci. 2002. V. 3 (1). P. 6-12.
167. Afkhami A. Adsorption and electrosorption of nitrate and nitrite on high-area carbon cloth: an approach to purification of water and waste-water samples // Carbon. 2003. V. 41 (6). P. 1320-1322.
168. Jung C.-H., Lee H.-Y., Choi W.-K., et al. Electro-adsorption and desorption of uranium ions in liquid waste // Appl. Chem. 2002. V. 6. P. 755-758.
169. Jung C.-H., Lee H.-Y., Moon J.-K., et al. Electrosorption of uranium ions on activated carbon fibers // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2010. V. 287(3). P. 833-839.
170. Yue Y.F., Sun X.G., Mayes R.T., et al. Polymer-coated nanoporous carbons for trace seawater uranium adsorption // Sci. China Chem. 2013.V. 56 (11). P. 1510-1515.
171. Glasgow G., Kennel E., Zondko J., Stover S. Separation of metal ions from liquid waste. Report No. DOE/ER/82744-1. 2004. 35 pp.
172. Xu Y., Zondlo J.W., Finklea H.O., Brennsteiner A. Electrosorption of uranium on carbon fibers as a mean of environmental remediation // Fuel Processing Technol. 2000. V. 68 (3). P. 189-208.

173. Jung C.-H., Moon J.-K., Lee S.-H., et al. Removal of uranium ions in sludge waste by electrosorption process // Proc. Pacific Basin Conf. Adsorption Sci. Technol. 2003. P. 417-421.
174. Lee H.Y., Jung C.H., Oh W.Z., et al. Electrosorption of uranium ions in liquid waste // Carbon Sci. 2003. V. 4 (2). P. 64-68.
175. Серебряников В.В. Химия редкоземельных элементов. Томск: Томский государственный университет, 1961. т. II. 803 с.
176. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966. 439 с.
177. Лыу Ш. Т, Нгуен Х. В., Раков Э. Г. Ионообменная сорбция железа углеродными нанотрубками и нановолокнами // Неорганические материалы. 2014. Т. 50(10). С. 1074-1079.
178. Нгуен Х. В., Лыу Ш. Т., Раков Э.Г. Ионообменная сорбция циркония функционализированными углеродными нановолокнами // Неорганические материалы. 2012. Т. 48 (2). С. 172-175.
179. Yang W., Ding P., Zhou L., et al. Preparation of diamine modified mesoporous silica on multi-walled carbon nanotubes for the adsorption of heavy metals in aqueous solution // Applied Surface Science. 2013. V. 282. P. 38-45.
180. Vukovic G.D., Marinkovic A.D., Skarin S.D., et al. Removal of lead from water by amino modified multi-walled carbon nanotubes // Chemical Engineering Journal. 2011. V. 173. P. 855-865.
181. Iman M., Esmail S., and Ebrahimi M. Thermodynamics and kinetics of adsorption of Cu(II) from aqueous solutions onto multi-walled carbon nanotubes // Journal of Saudi Chemical Society. 2014. V. 18. № 6. P. 792-801.
182. Younis A. M., Kolesnikov A.V, Desyatov A.V. Efficient Removal of La(III) and Nd(III) from Aqueous Solutions Using Carbon Nanoparticles // American Journal of Analytical Chemistry. 2014. V. 5. P. 1273-1284.
183. Аймбетова И. О., Устинов А. М., Бахов Ж. К. и др. Как извлечь редкоземельные металлы из техногенных растворов урановой промышленности // Редкие земли. 2014. № 13. С. 126.

184. Cao Y., Yang T., Feng J., Wu P. Decoration of graphene oxide sheets with luminescent rare-earth complexes // Carbon. 2011.V. 49(4). P. 1502-1504.
185. Srivastava S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by oxidized carbon nanotubes and nanocages: A Review // Advanced Materials Letters. 2013. V. 4(1). P. 2-8.
186. Нгуен Х. В., Тун Н. М., Крюков А.Ю., Извольский И.М., Раков Э.Г. Зависимость “растворимости” окисленных углеродных наноматериалов от кислотности водных растворов // Ж. физич. химии. 2014. Т. 88. С. 1396-1400.
187. Korneva G., Ye H., Gogotsi Y., et al. Carbon nanotubes loaded with magnetic particles // Nano Letters. 2005. V. 5(5). P. 879-884.
188. Masotti A., Caporali A. Preparation of Magnetic Carbon Nanotubes (Mag-CNTs) for Biomedical and Biotechnological Applications. International Journal of Molecular Sciences. 2013. V. 14(12). P. 24619-24642.
189. Милютина А. Д., Колесников А. В. Эффективное извлечение ионов La(III) и Nd(III) из водных растворов с использованием углеродных наночастиц // Успехи в химии и хим. технол. 2015. Т. 29. № 1. С. 28-30.
190. Цурин В. А., Ермаков А. Е., Уймин М. А. и др. Синтез, структура и магнитные свойства наночастиц железа и никеля, капсулированных в углерод // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 2. С. 287-300.
191. Suss M.E., Porada S., Sun X., et al. Water desalination via capacitive deionization: what is it and what can we expect from it? // Energy & Environmental Sci. 2015. V. 8 (8). P. 2296-2319.
192. Tansel B., Sager J. C., Stayer R., Roberts M. Significance of hydrated radius and hydration shells on ion permeability during nanofiltration in dead and cross flow // Separat. Purificat. Technol. 2012. V. 86. P. 119-126.
193. D'Angelo P., Zitolo A., Migliorati V., Chillemi G., Duvail M., Vitorge P., Abadie S., Spezia R. Revised Ionic Radii of Lanthanoid (III) Ions in Aqueous Solution // Inorg. Chem. 2011. V. 50. P. 4572-4579.